ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, WOLF-Kiel und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 14

MIT 155 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 14.

Heft 1.

Ausgegeben im August 1931. Seite

K. F. Bonhoeffer und T. G. Pearson, Über die Existenzfähigkeit des freien Hydroxylradikals 1
Harry Hellström, Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine. II. Die Spektraleigenschaften einiger im Porphinring substituierten Porphyrine. (Mit 2 Figuren im Text) 9
H. Braune und Th. Asche, Über Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment von Blausäure und Cyan. (Mit 1 Figur im Text) 18
Hermann Lütgert, Das Dipolmoment der Blausäure. (Mit 1 Figur im Text). . . 27
Hermann Lütgert, Über die elektrischen Momente einiger symmetrisch-hexasubstituierter Benzole. Zur Frage der Raumbeanspruchung von Substituenten 31
Kurt Wohl, Eine empirische Ermittlung des Potentials der VAN DER WAALSschen Kräfte in Molekülnähe. (Mit 5 Figuren im Text) 36
Sven Arrhenius und A. Westgren, Röntgenanalyse der Kupfer—Silicium-Legierungen. (Mit 5 Figuren im Text) 66

Heft 2.

Ausgegeben im September 1931.

O. Nial, A. Almin und A. Westgren, Röntgenanalyse der Systeme Gold—Antimon und Silber—Zinn. (Mit 5 Figuren im Text) 81
Sten Stenbeck und A. Westgren, Röntgenanalyse der Gold—Zinn-Legierungen. (Mit 3 Figuren im Text). 91
Günther Briegleb, Die elektro-optische KERR-Konstante flüssiger und gelöster Substanzen und die Art und Ursache der gegenseitigen Beeinflussung und Orientierung der Moleküle im flüssigen Zustand. I. (Mit 6 Figuren im Text) 97
H. Conrad-Billroth, Über eine Methode zur Messung von Absorptionsspektren im Ultraviolett. (Mit 3 Figuren im Text). 122
L. Tiganik, Dipolmessungen an Benzolderivaten. II. Einige Aminoabkömmlinge. (Mit 1 Figur im Text) 135
J. H. de Boer, Adsorptionserscheinungen an vakuumsublimierten Bariumfluoridschichten und der Aufbau dieser Schichten. (Mit 2 Figuren im Text) 149
Carl Wagner, Bemerkung zum Prinzip der freien Drehbarkeit in Molekülen mit einfacher Kohlenstoffbindung. (Mit 1 Figur im Text) 166

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Oktober 1931.

H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus, Zur Kenntnis der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atome und Atomgruppen. (Mit 43 Figuren im Text) 169
L. Lorenz und R. Samuel, Über die Absorptionsspektren von Schwefelverbindungen. I. (Mit 17 Figuren im Text). 219
O. Hassel und E. Næshagen, Die elektrischen Momente des Hydrobenzoins und Isohydrobenzoins. (Mit 4 Figuren im Text) 232
Géza Schay, Über Wirkungsquerschnitte bei Gasreaktionen 237

Seite

K. Schnetzler, Das sichtbare Absorptionsspektrum und die Eigenschwingung des Permanganations. (Mit 4 Figuren im Text) 241
Curt Schuster, Über die Kinetik der katalytischen Hydrierung des Äthylens. (Mit 10 Figuren im Text) 249
E. Zintl und *A. Harder*, Über Alkalihydride. (Mit 3 Figuren im Text). . . 265
N. Fuchs, Über zweidimensionale Kristalle. (Mit 1 Figur im Text). 285
Ernst Walling, Über die Stellung des Uran Z in der Uranzerfallsreihe. (Mit 1 Figur im Text) 290
Friedrich Buschendorf, Über einen Gallium—Zinkspinell Ga_2ZnO_4 297
Druckfehlerberichtigung 304

Heft 5.

Ausgegeben im Oktober 1931.

K. L. Wolf und *W. J. Gross*, Über die Dipolmomente homologer Alkohole, Ester und Ketone. (Mit 13 Figuren im Text) 305
H. L. Donle, Über Dipolmomente von Estern mit verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffresten. (Mit 1 Figur im Text) 326
O. Fuchs, Über eine allgemeine Formel zur Berechnung von Dipolmomenten. (Mit 3 Figuren im Text). 339
K. L. Wolf und *H. G. Trieschmann*, Über die Dipolmomente von Chlortoluolen und Tolunitril 346
Hermann Lütgert, Über die elektrischen Momente der Nitrohalogenbenzole . . 350
H. W. Thompson und *C. F. Kearton*, Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff. (Mit 1 Figur im Text) 359
A. Farkas, Über die Parawasserstoffumwandlung an Wolfram und Nickel. (Mit 8 Figuren im Text) 371
C. Trogus und *K. Hess*, Über Additionsverbindungen der Cellulose mit Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethylendiamin. (Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. XI.) (Mit 7 Figuren im Text) 387
Druckfehlerberichtigung 396

Heft 6.

Ausgegeben im November 1931.

J. K. Dixon und *W. Steiner*, Über die Reaktion von aktivem Stickstoff mit Wasserstoffatomen an metallischen Oberflächen. (Mit 1 Figur im Text) 397
Emil Rosenkranz, Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLVII. Beitrag zur Kenntnis der aktiven Zustände der Metalloxyde. (Mit 2 Figuren im Text) . . . 407
W. Jost, Geschwindigkeit der Bromchloridbildung aus den Elementen in der Gasphase. (Mit 1 Figur im Text) 413
H. Ehrenberg, Synthese von β-$CaSiO_3$ (Wollastonit) durch Reaktion zwischen festen Ausgangsstoffen 421
E. Cremer und *M. Polanyi*, Abschätzung von Molekülgitterabständen aus Resonanzkräften 435
Eduard Hertel, Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Bildung von Chlorwasserstoff bei Absorption des Lichtes im Bandengebiet des Chlors 443
J. H. de Boer, Die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten und ihre Temperaturabhängigkeit 457
Druckfehlerberichtigung 470
Autorenregister von Band 14 471

Über die Existenzfähigkeit des freien Hydroxylradikals.

Von

K. F. Bonhoeffer und T. G. Pearson[1]).

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 13. 7. 31.)

§ 1. Einleitung. § 2. Absorptionsversuche zur direkten Lebensdauerbestimmung von *OH*. § 3. Absorptionsversuche an der Wasserdampfentladung. § 4. Untersuchung des Mechanismus der *OH*-Emission bei Wasserdampfentladungen. § 5. Bestimmung der gebildeten Wasserstoff- und Sauerstoffmengen. § 6. Die Reaktionsmöglichkeiten des *OH*.

Über die Existenzfähigkeit des freien Hydroxylradikals.

§ 1. Experimentelle Untersuchungen[2]) über elektrische Entladungen durch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff haben im Laufe der letzten Jahre gezeigt, dass die Atome dieser Elemente im freien Zustand verhältnismässig beständig sind und sich nur so langsam zu Molekülen vereinigen, dass ihre chemischen Eigenschaften direkt studiert werden können. Es lag nun nahe, anzunehmen, dass auch chemische Radikale auf diesem Wege zu isolieren sind. Die Spektren solcher freier Radikale sind durch die Bandenforschung in grosser Zahl bekannt geworden. Besonderes Interesse bot das Radikal *OH*. Erstens weil sein Vorkommen nach dem Auftreten des Spektrums zu urteilen ein ungemein häufiges ist, zweitens weil sein Absorptionsspektrum in einem optisch gut zugänglichen Bereich liegt. So wird die Absorption z. B. beobachtet, wenn Wasserdampf auf hohe Temperaturen erhitzt wird, es bildet sich dann freies Hydroxyl bis zur thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration[3]). Dieses Hydroxyl ist jedoch so unbeständig, dass beim Abkühlen als Dissoziationsprodukte des Wassers nur H_2 und O_2 nachgewiesen werden können. Für eine relative Beständigkeit der *OH*-Radikale schien jedoch die Tatsache zu sprechen, dass feuchte Gase, die eine elektrische Entladung passiert haben, noch

[1]) Earl Grey Memorial Fellow of Armstrong College University of Durham.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **42**, 729. 1921. K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **113**, 199. 1924. E. Wrede, Z. Physik **54**, 53. 1929. W. Steiner und Z. Bay, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 149. 1929. P. Harteck und U. Kopsch, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 327. 1931. [3]) K. F. Bonhoeffer und H. Reichardt, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 75. 1928.

nachträglich die *OH*-Banden emittieren können. Lavin und Stewart haben dieses Nachleuchten von *OH* auch bei Entladungen durch Wasserdampf beobachtet und chemische Reaktionen mit diesem nachleuchtenden Gemisch durchgeführt. Wir kommen auf diese Arbeit im Laufe der Darstellung zurück. Es sei an dieser Stelle auf Arbeiten ähnlicher Richtung von F. Paneth[1]) hingewiesen. Aus seinen Versuchen kann man auf das intermediäre Auftreten der freien Radikale CH_3 und C_2H_5 bei der Zersetzung von Metallalkylen direkt schliessen.

§ 2. Das *OH*-Spektrum wird bei einer Entladung durch Wasserdampf besonders stark emittiert, das beweist, dass viel *OH*-Radikale gebildet werden. Wir haben deshalb versucht, die Lebensdauer des unangeregten *OH*-Radikals in einer Entladung bei vermindertem Druck zu bestimmen. Wir verwandten eine analoge Methode zu der von Dorgelo[2]), bei der das Gas durch einen Stromstoss zunächst dissoziiert wird und dann durch eine kurze darauffolgende Belichtung die Absorption des soeben dissoziierten Gases photographiert werden kann. Das Rohr war 60 cm lang, hatte 2·5 cm Durchmesser; die Stromstärke betrug bis zu 600 Milliamp., die Drucke variierten von einigen Hundertsteln bis zu einigen Millimetern *Hg*. Die Zeit, die zwischen der Entladung und der Absorptionsaufnahme verstrich, betrug etwa 0·004 Sekunden. Die Lichtbogenbildung beim Abreissen des rotierenden Kontaktes verhinderte ein schnelleres Öffnen des Stromes.

Die Aufnahmen zeigten keine Spuren von Absorption, woraus man schliessen konnte, dass bereits nach einigen Tausendstel Sekunden die Konzentration des *OH* sehr klein ist. Von einer weiteren Verfeinerung der Versuchsanordnung wurde abgesehen, da der im folgenden beschriebene Versuch sie überflüssig machte.

§ 3. In diesem Versuch suchten wir die Konzentration der *OH*-Radikale während der Entladung durch Wasserdampf zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein Kohlebogen hinter das 60 cm lange Entladungsrohr aufgebaut und eine Absorptionsaufnahme durch die Wasserdampfentladung selbst gemacht. Dabei war es wesentlich, die Lichtquelle so stark zu wählen, dass die von ihr auf der photographischen Platte hervorgerufene Schwärzung gross gegen die Schwärzung war, welche die Wasserdampfentladung allein ohne Lichtbogen in derselben Zeit auf ihr hervorrief. Die Stromstärke der Wasserdampf-

[1]) F. Paneth, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1335. 1929. Naturw. **18**, 307. 1930.
[2]) H. B. Dorgelo, Z. Physik **34**, 766. 1926.

ntladung selbst musste dabei, um eine wirksame Spaltung in *OH* zu rzielen, gleichzeitig möglichst hoch gemacht werden, und betrug 00 Milliamp. Es erwies sich bei geeigneter optischer Justierung ein ichtbogen von 30 Amp. als genügend intensiv. Der Druck des Wasser- ampfes variierte in denselben Bereichen wie oben. Auch hier ergab ich keine Spur von Absorption, obwohl die Emission äusserst inten- iv war.

Aus der oben erwähnten Arbeit[1]) ergibt sich die Möglichkeit, eine renzkonzentration abzuschätzen, bei der die *OH*-Absorption noch ben nachweisbar ist. Danach bleibt der Partialdruck der *OH*-Radi- kale in der Entladung jedenfalls kleiner als 0·03 mm *Hg*.

§ 4. Das Emissionsspektrum einer Wasserdampfentladung be- steht aus dem Balmer-Spektrum und den *OH*-Banden, die beide sehr stark emittiert werden, und einer schwachen Emission von *O*-Atom- linien, H_2-Molekküllinien und einem Kontinuum. Um bei der kleinen *OH*-Konzentration die intensive Emission der *OH*-Banden zu ver- stehen, wurden einige Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der *OH*-Anregung gemacht. Zunächst wurde die Abhängigkeit von der Stromstärke untersucht. Man sollte vermuten, dass der Wasserdampf durch die Entladung zunächst dissoziiert und dann das so entstandene Produkt *OH* sekundär durch Elektronenstoss angeregt wird. In diesem Falle wäre eine annähernd quadratische Abhängigkeit der Emissions- ntensität von der Stromstärke zu erwarten, da Bildung und Anregung des *OH* hintereinander und unabhängig verlaufen und beide einzeln der Stromstärke ungefähr proportional sind. Eine solche annähernd quadratische Abhängigkeit ist z. B. bei dem Atomspektrum des Sauer- stoffs und insbesondere bei dem Balmer-Spektrum in Entladungen durch Wasserstoff beobachtet worden. Auch in unserem Falle ergab sich, dass die Entladung durch Wasserdampf eine quadratische Ab- hängigkeit der Intensität der *H*-Atomlinien und *O*-Atomlinien lieferte. Dabei wurden die Stromstärken von 10 bis 100 Milliamp. gesteigert und die Belichtungszeiten (unter Korrektur mit dem Schwarzschild- schen Faktor) quadratisch verkürzt. Die Plattenschwärzung war dann für Balmer- und *O*-Atomlinien konstant.

Ein solches Verhalten ist charakteristisch für die Anregung von Spektren, die von Dissoziationsprodukten emittiert werden. Ganz anders verhielt sich das *OH*-Emissionsspektrum. Es zeigte mit wach-

[1]) Bonhoeffer und Reichardt, loc. cit.

sender Stromstärke eine proportionale Zunahme der Intensität, wie es dem normalen Verhalten bei Anregung der undissoziierten Moleküle entspricht. Diese Tatsache lässt sich nur so erklären, dass das *OH*-Spektrum primär bei der Anregung des Wasserdampfmoleküls emittiert wird. Der Primärprozess besteht also darin, dass ein Wassermolekül durch einen Elektronenstoss in ein angeregtes *OH*-Radikal und ein normales *H*-Atom zerfällt. Infolge der verschiedenen Abhängigkeit von der Stromstärke verschiebt sich also das Intensitätsverhältnis Balmer-Spektrum zu *OH*-Spektrum mit wachsender Stromstärke nach der Seite des Balmer-Spektrums. Wenn die hier zugrunde gelegte Erklärung richtig ist, so müssen wir erwarten, dass die Intensität der *OH*-Emission unabhängig von der Beschaffenheit der Gefässwände ist, während ja bekanntlich die Stärke der Balmer-Emission infolge der katalytischen Wandwirkung auf die Atomkombination von ihr in hohem Masse abhängt. Um dies zu prüfen, haben wir die Wände des Entladungsrohres mit einem *Pt*-Katalysator verunreinigt. Es ergab sich in der Tat, dass das Balmer-Spektrum verschwand, während die *OH*-Banden eher verstärkt emittiert wurden. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Emission der *OH*-Banden und der Balmer-Serie lieferte gleichfalls Ergebnisse, die zu unserer Auffassung stimmten. Die Drucke wurden von 0·01 bis 3 mm variiert. Sie wurden mit einem Manometer gemessen, welches der eine von uns gesondert beschrieben hat[1]). Mit wachsendem Druck nimmt das Intensitätsverhältnis Balmer-Serie zu *OH*-Banden ab, da der Partialdruck der *H*-Atome nicht proportional mit dem Druck steigt, im Gegensatz zu dem Partialdruck der H_2O-Moleküle, welche die *OH*-Emission bestimmen. Da von allen Molekülen und Atomen, die sich nach Ausweis der Spektren in der Entladung befinden (H_2O, H_2, *O*, *H*, *OH*), das *OH*-Radikal mit 4 Volt die weitaus geringste Anregungsenergie besitzt, so sollte es auch bei verhältnismässig geringen Konzentrationen durch Elektronenstoss vorzugsweise angeregt werden und so zur Emission gelangen. In Wirklichkeit findet aber, wie oben gezeigt, die Emission nicht auf diesem Wege statt. Diese Tatsache beweist also, dass *OH* nur in verschwindenden Mengen im stationären Gemisch vorhanden sein kann, und dass die im vorigen Paragraph angegebene obere Grenze von 0·03 mm wohl noch zu hoch ist.

---

[1]) Siehe die gleichzeitig eingesandte Mitteilung von T. G. Pearson in dieser Zeitschrift.

§ 5. Es erhebt sich die Frage, was aus den *OH*-Radikalen, die in so grosser Menge gebildet werden, wird, wenn ihre stationäre Konzentration doch so klein bleibt. Hierüber geben einige chemische Analysen Auskunft. Es zeigt sich, dass die Hauptprodukte elektrischer Entladung durch Wasserdampf Wasserstoff und Sauerstoff sind. Daneben konnte etwas Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden, im Einklang mit Befunden von Lavin und Stewart. Seine Menge (im Höchstfall 0·47 % des angewandten Wassers) ist jedoch so klein, dass wir in der *OH*-Rekombination zu H_2O_2 an der Wand nicht die Ursache des Verschwindens von *OH* erblicken können[1]). Bei unseren Versuchen wurde Wasserdampf durch die Entladung geschickt und die Menge der Dissoziationsprodukte in Abhängigkeit von Stromstärke und Druck bestimmt. Folgende Tabellen 1 und 2 geben die Resultate.

Tabelle 1.

$p = 1{\cdot}12$ mm.

Stromstärke in Milliamp.	Prozent H_2O zerstört
15	9·7
30	12·1
60	14·5
90	16·0
120	17·3
160	18·1
240	19·8

Tabelle 2.

Stromstärke 125 Milliamp.

Druck mm	Prozent H_2O zerstört
1·69	10·5
1·12	17·5
0·84	22·7
0·69	30·2
0·56	36·6
0·50	47·6

Die Strömungsgeschwindigkeit war so langsam, dass die auf diese Weise bestimmten Zersetzungsgrade dem stationären Zustand entsprachen, der sich unter diesen Bedingungen im Gas herstellt. Dies wurde durch eine Entladung im ruhenden Gas sichergestellt, bei der das in der Tabelle 3 wiedergegebene Resultat erhalten wurde, das mit den oben angeführten übereinstimmt.

Tabelle 3.

Druck mm	Stromstärke Milliamp.	Ursprüngl. Volumen cm^3	Zunahme des Volumens cm^3	Zunahme Prozent	Zunahme ber. aus Tab. 1 u. 2
1·12	250	723	74	10·2	10·0
0·86	125	723	90	11·2	11·2
0·56	125	723	138	19·1	18·2

[1]) Eine Rekombination im Gasraum verläuft wegen des erforderlichen Dreierstosses viel zu langsam. Andererseits muss nach einer brieflichen Mitteilung von P. Harteck auf Grund noch unveröffentlichter Versuche die Reaktion, die *OH* zum Verschwinden bringt, eine reine Gasreaktion sein.

Wir sehen, dass bei hohen Stromstärken und grossen stationären Dissoziationsgraden die Dissoziation immer weniger stromabhängig wird, was darauf zurückzuführen ist, dass eine stromabhängige Vereinigung der Dissoziationsprodukte zu Wasser zustande kommt, die in der bekannten Vereinigung von H_2 und O_2 in der elektrischen Entladung besteht. Andererseits weist aber die Abhängigkeit des stationären Dissoziationsgrades von der Stromstärke auch auf eine stromunabhängige Rückbildung von Wasser hin. Auf diese Weise wird verständlich, dass sich bei niederen Drucken grössere Dissoziationen ergeben, weil bei ihnen die wasserzurückbildende Reaktion langsamer erfolgt, als die im wesentlichen durch den Strom bestimmte Wasserzersetzung.

§ 6. Danach bildet sich aus den OH-Radikalen Sauerstoff und Wasserstoff. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass auch bei der thermischen Zersetzung von Wasserdampf bei 1700° in den Abkühlungsprodukten nur Sauerstoff und Wasserstoff nachzuweisen sind, obwohl bei hohen Temperaturen grosse Mengen von Hydroxyl vorhanden sind. Als Bildungsmöglichkeiten kommen nur exotherme (oder ganz schwach endotherme) Reaktionen ohne Aktivierungswärme in Frage, wobei glatte Assoziationen infolge Dreierstossverbots fortfallen; danach kann man die Auswahl zwischen folgenden Reaktionen treffen:

$$OH + OH = H_2 + O_2 + 16 \text{ kcal}, \quad (1)$$

$$OH + OH = H_2O + O + 14 \text{ kcal}, \quad (2)$$

$$OH + H_2 = H_2O + H + 15 \text{ kcal}, \quad (3)$$

$$OH + H = H_2 + O - 1 \text{ kcal}, \quad (4)$$

$$OH + O = O_2 + H + 16 \text{ kcal}. \quad (5)$$

Die Wärmetönungen sind berechnet aus $H + H = H_2 + 100$, $O + O = O_2 + 117$, $OH + H = H_2O + 115$, $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 114$. Reaktion (1) und (4) kommen wegen hoher Aktivierungswärme nicht in Frage. Bei beiden Reaktionen lässt sich nämlich eine untere Grenze für die Aktivierungswärme aus der Gegenreaktion, d. h. aus der Reaktionsträgheit $H_2 + O_2$[1]) bzw. $H_2 + O$[2]) berechnen, aus der sich, da die Wärmetönungen bekannt sind, gleichfalls eine untere Grenze für Reaktion (1) und (4) ergibt. Reaktion (3) und (5) scheiden aus, weil die dazu erforderlichen Reaktionspartner H_2 und O nicht in genügender Menge vom Reaktionsmechanismus zur Verfügung gestellt werden können,

[1]) K. F. Bonhoeffer und F. Haber, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263. 1928.
[2]) P. Harteck und U. Kopsch, loc. cit.

falls als Einleitung des ganzen Zersetzungsprozesses die Reaktion $H_2O \rightarrow OH + H$ angenommen wird. H_2 und O bilden sich nämlich sekundär aus H bzw. OH und werden deshalb im stationären Zustand mit geringerer Geschwindigkeit als OH erzeugt.

So bleibt die Reaktion (2) $OH + OH = H_2O + O$, in der wir den Grund für das schnelle Verschwinden der OH tatsächlich erblicken. Aus allgemeinen Gründen ist es nämlich wahrscheinlich, dass sie eine niedere Aktivierungswärme als (1) und (4) hat. Ausserdem hat sie den Vorzug, dass sie sowohl eine Erklärung für die nachgewiesene Bildung der O-Atome liefert, als auch zu einer Rückbildung von Wasserdampf führt, die vom elektrischen Strom unabhängig ist, wie wir es oben verlangt haben[1]). Die endgültige Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff folgt auf dem Wege der Vereinigung von H- und O-Atomen. Als Gesamtschema der Wasserdampfzersetzung durch Entladung nehmen wir also an:

$$H_2O \rightarrow OH' + H,\ H + H = H_2,$$
$$OH' \rightarrow OH,\ OH + OH = H_2O + O,\ O + O = O_2.$$

Es erscheint nach diesen Ergebnissen und Vorstellungen aussichtslos, das Radikal OH in ähnlicher Weise zu isolieren, wie dies bei den Atomen H, O und N gelungen ist, und wir glauben, dass die Reaktionen, die Lavin und Stewart ausgeführt haben, in Wirklichkeit nicht Reaktionen von OH, sondern von Gemischen aus H- und O-Atomen waren. Die Lebensdauer der OH-Radikale lässt sich nur auf Grund sehr unsicherer Vorstellungen abschätzen. Nehmen wir an, dass die in das Entladungsrohr hineingesteckte Energie zu einem ansehnlichen Prozentsatz primär zur Zertrümmerung von H_2O-Molekülen in H und OH benutzt wird, so ergibt sich eine Bildungsgeschwindigkeit der OH-Moleküle unter unseren Bedingungen von etwa 10^{18} Molekülen pro Sekunde in 1 cm Rohrlänge. Wenn die OH-Konzentration etwa der Grenze entspricht, die wir oben angegeben haben, so befinden sich im stationären Zustand etwa 10^{15} OH-Radikale auf derselben Strecke. Daraus folgt eine Lebensdauer von etwa 10^{-3} Sekunden. Dem würde entsprechen, dass nur eine geringe Zahl von Stössen zwischen OH und OH zur Zerstörung des Hydroxylradikals infolge Bildung von H_2O und O führt. Das lange Nachleuchten der Hydroxylbanden im aktiven Wasserstoff ist danach nicht auf Hydroxylradikale zurückzuführen, die noch aus der Entladung

[1]) Siehe S. 6.

stammen, sondern auf nachträglich frisch gebildete OH-Radikale. Wir haben bei eigens angestellten Versuchen gefunden, dass durch Zusatz von O_2 zu H-Atomen ebensowenig eine OH-Emission zustande kommt wie durch Zusatz von H-Atomen zu O_2. Erst ein Gemenge von H- und O-Atomen ruft eine intensive OH-Emission hervor. Danach kommt vermutlich das OH-Nachleuchten im aktiven Wasserstoff durch Vereinigung von H-Atomen mit O-Atomen zustande, welche aus der Entladung stammen. Diese Vereinigung erfolgt im Dreierstoss an einem dritten Molekül, wobei die Rekombinationswahrscheinlichkeit gross ist, weil praktisch die ganze Dissoziationsarbeit in Anregungsenergie des OH umgewandelt werden kann.

Schliesslich sei bemerkt, dass nach diesen Vorstellungen anzunehmen ist, dass bei der Elektrolyse von Wasser die an der Anode entladenen Hydroxylionen nach demselben Schema

$$OH + OH = H_2O + O$$

reagieren und sich die Sauerstoffatome sekundär zu molekularem Sauerstoff vereinigen. Auch hier findet weder die Reaktion

$$OH + OH = H_2O_2,$$

noch die Reaktion $OH + OH = H_2 + O_2$

statt.

Zusammenfassung.

Der Mechanismus der elektrischen Entladung durch Wasserdampf wird auf spektroskopischem und chemischem Wege untersucht. Es ergibt sich, dass der primäre Prozess die Zerlegung eines Wassermoleküls in ein angeregtes OH-Radikal und ein normales H-Atom ist. Die daraus entstehenden unangeregten OH-Radikale haben eine sehr kurze Lebensdauer (etwa 10^{-3} Sekunden) und reichern sich deswegen nicht zu hohen Konzentrationen an. Sie verschwinden vermutlich infolge der Reaktion $OH + OH = H_2O + O$, so dass der gesamte Mechanismus der Wasserdampfzersetzung etwa folgendermassen verläuft:

$$H_2O \rightarrow OH' + H,\ OH' \rightarrow OH,\ OH + OH = H_2O + O,$$

$H + H = H_2$, $O + O = O_2$ (beides im Dreierstoss oder an der Wand).

Infolge der kurzen Lebensdauer der OH-Radikale stösst eine Isolierung auf dem Wege, wie sie bei den Atomen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gelingt, auf Schwierigkeiten. Frühere Versuche, die als Anzeichen einer längeren Lebensdauer von OH gedeutet werden konnten, finden auf Grund zusätzlicher neuer Versuche eine andere Deutung.

Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine. II.

Die Spektraleigenschaften einiger im Porphinring substituierten Porphyrine.

Von

Harry Hellström.

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 31.)

1. Einleitung. 2. Spektren von Körpern mit halogensubstituierten Porphinringen. 3. Spektren von Porphyrinen, die im Porphinring eine CH_3- bzw. CH_2COOH- und $COOH$-Gruppe tragen. 4. Das Phylloerythrin- und Phäoporphyrin-a_5-spektrum. 5. Zusammenfassung.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde auf einige, wenn auch rohe, Beziehungen zwischen den verschiedenen Spektralbanden der Blutfarbstoffporphyrine hingewiesen und ein Versuch zur Deutung dieser Ergebnisse gemacht. Die damals behandelten Porphyrine hatten alle denselben unveränderten Porphinring, nur die Seitenketten waren verschieden. Nach der dort entwickelten Theorie ist die oszillatorische Erweiterung des Ringes für die erste Rotbande verantwortlich zu machen. Daher bieten natürlich die im Porphinring substituierten Porphyrine ein besonderes Interesse. Von solchen Körpern sind schon viele bekannt. Durch die Arbeiten H. Fischers[2]) sind unter den Abbauprodukten des Chlorophylls verschiedene Porphyrine gefasst worden, die neben dem Porphinring noch einen damit verketteten Ring enthalten; unter diesen Porphyrinen sind das Phäoporphyrin a_5 und Phylloerythrin zu nennen, deren Struktur neuerdings bewiesen ist[3]). Durch weiteren Abbau ist das Phylloporphyrin erhalten worden, dessen Struktur durch Synthese festgelegt ist [vgl. H. Fischer und Bäumler[4]), Fischer und Helberger[5])]. Dieses enthält eine durch Methyl substituierte Methingruppe. Weiter sind schon längst ein

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **12**, 353. 1931. [2]) H. Fischer und Mitarbeiter, Lieb. Ann. **478**, 54 bis 94. 1930. **480**, 234. 1930. [3]) Lieb. Ann. **486**, 107. 1931. [4]) H. Fischer und Bäumler, Lieb. Ann. **480**, 198. 1930. [5]) Helberger, Lieb. Ann. **480**, 235. 1930.

Tetrachlormesoporphyrin [H. Fischer und Röse[1])] und ein Brommesoporphyrin [H. Fischer und Hahn[2])] bekannt.

Durch das grosse Entgegenkommen des Herrn Geheimrat H. Fischer wurde es mir ermöglicht, die spektralen Eigenschaften dieser Körper, die ja schon in ihren wesentlichen Daten durch ihn und seinen Mitarbeitern niedergelegt sind, aus eigener Anschauung kennen zu lernen und in die physikalisch-chemische Problemstellung einzugliedern.

Halogen im Porphinring.

In erster Linie wurden die halogensubstituierten Körper untersucht. Das Brommesoporphyrin bot wegen der leichten Bromabspaltung besondere Schwierigkeiten. In den meisten Lösungsmitteln ist es unlöslich, in anderen (wie $CHCl_3$, Aceton) bildete sich sofort hauptsächlich Mesoporphyrin; das Spektrum ist das eines sauren Porphyrins mit einem Streifen im Rot, der dem Bromkörper oder einem Zersetzungsprodukt desselben gehört. In Äthylalkohol löst es sich spielend und die Lösung zeigt im Spektrum keine Andeutung von Mesoporphyrin. In amylalkoholischer Lösung tritt sofort intensives neutrales Mesoporphyrinspektrum auf, während in äthyl- und methylalkoholischer Lösung erst nach einiger Zeit dieses Spektrum erscheint. Es sieht also aus, als ob das Brom leichter in amylalkoholischer als in äthylalkoholischer Lösung abgespalten wird. Den spektroskopischen Ergebnissen nach ist der Farbstoff in alkoholischer Lösung vollständig einheitlich und kann daraus mit Äther ausgeflockt werden. Der Niederschlag löst sich dann wieder in Alkohol mit demselben charakteristischen Spektrum. Aus einer sehr verdünnten ätherisch-alkoholischen Lösung kommt erst nach längerer Zeit ein feiner rötlicher Niederschlag, der sich spektroskopisch hauptsächlich als Mesoporphyrin erwies.

Daneben war nur das ursprüngliche Spektrum zu sehen.

Da die Mengenverhältnisse bei der Darstellung von Brommesoporphyrin gegenüber der früheren Vorschrift etwas abgeändert wurden, wird der Versuch hier wiedergegeben: 0·1 g Mesoporphyrindimethylester wurde in einer Mischung von 4 cm^3 Bromwasserstoff (48 %) und 3 cm^3 Eisessig gelöst. Danach wurde 2·1 g Brom in 18 cm^3 Eisessig zugesetzt. Nach einigen Tagen war das Bromprodukt in schön kristallisiertem Zustand abgeschieden (H. Fischer).

[1]) H. Fischer und Röse, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2460. 1913.
[2]) H. Fischer und Hahn, Z. physiol. Ch. **91**, 174. 1914.

Die Spektren sowohl der chlorhaltigen als bromhaltigen Substanz sind verhältnismässig einfach. Als salzsaures Salz gibt Brommesoporphyrin in alkoholischer Lösung nur drei Banden, als Base vier. Direkt in Alkohol aufgelöst, gibt es ein Mischspektrum der beiden genannten Spektren, aber schon durch Zusatz von Wasser wird die Salzbildung unterdrückt, vollständig erst mit einem Tropfen Natronlauge. Wird die alkoholische Lösung wieder durch Salzsäure sauer gemacht, so tritt nur das salzsaure Spektrum auf. Die beiden Spektren verhalten sich hierbei prinzipiell ebenso wie ein neutrales und saures Porphyrinspektrum; beim Übergang zum Salz „ziehen sich die Banden näher aneinander".

Das Tetrachlormesoporphyrin gibt in Chloroformlösung wenigstens fünf Banden, von denen zwei eine Feinstruktur zeigen. Den Intensitäten nach sollte die breite Rotbande der Grundfrequenz entsprechen, die bei den im Ring nicht substituierten Porphyrinen bei 6200 bis 6300 Å liegen. Die beiden Violettbanden mit weitaus grösseren Intensitäten entsprechen wahrscheinlich den beiden nicht substituierten Porphyrinen vorkommenden Ultraviolettbanden, die z. B. in Mesoporphyrin bei ungefähr 3700 und 3930 Å liegen. Seinerzeit wurde bemerkt (loc. cit.), dass diese beiden Banden bei der Salzbildung in eine sehr scharfe Bande übergehen, eine Erscheinung, die auch bei den Pyromethenen auftritt. Dies ist auch hier der Fall, denn wenn die Chlorverbindung mit verdünnter Alkalilauge behandelt und wieder in Chloroform gelöst wird (siehe unten), ist an dieser Stelle kein Band mehr zu beobachten, sondern nur eine kräftige, zunehmende, kontinuierliche Absorption, die sich in das Ultraviolettgebiet hinaus erstreckt. Durch eine Ultraviolettaufnahme wäre da wahrscheinlich eine verwaschene Absorptionsbande zu erfassen.

Von H. Fischer und Röse[1]) ist festgestellt worden, dass bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge 1 Atom Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird. Das Spektrum des so entstandenen Körpers ist mit dem des ursprünglichen nicht identisch. Wird aber 1 Tropfen *HCl* zugesetzt, so verschieben sich die Banden und das Spektrum ist dann von dem des Tetrachlorkörpers wenig verschieden. Nur ein Ausgleich der Intensitätsdifferenz der beiden Violettbanden in dem Tetrachlorkörper macht sich besonders bemerkbar.

In verschiedenen Versuchen wurde das Tetrachlormesoporphyrin mit 0·1 %iger bis 10 %iger Natronlauge während $^1/_2$ Stunde behandelt

[1]) H. Fischer und Röse, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2046. 1913.

und dann die Natronlauge mit Essigsäure abgestumpft. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet und wieder in Chloroform gelöst. In dem Falle, wo 10 % ige Natronlauge verwendet wurde, ging der Niederschlag nicht in Lösung, erst durch Zusatz 1 Tropfens verdünnter Salzsäure konnte eine Auflösung erreicht werden, und zwar gab die Lösung dasselbe (saure) Spektrum wie in den übrigen Versuchen.

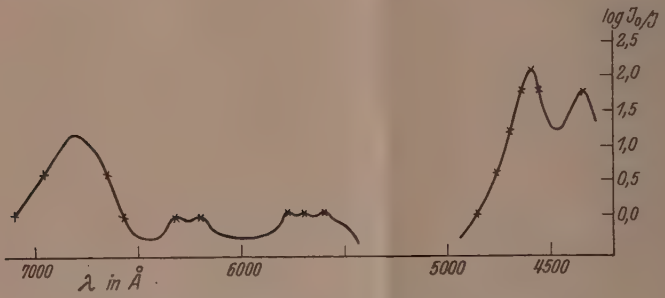


Fig. 1 a. Tetrachlormesoporphyrin in Chloroform.

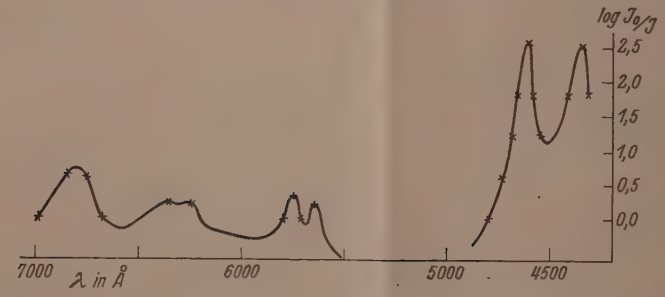


Fig. 1 b. Mit *NaOH* behandeltes Tetrachlormesoporphyrin in Chloroform.

Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Präparaten durchgeführt, das eine war ein frisch hergestelltes, das andere ein etwa 15 Jahre altes Präparat. Die beiden Substanzen erwiesen sich spektroskopisch vollständig identisch.

Das Spektrum von Tetrachlormesoporphyrin ist in Fig. 1 gezeichnet, wo die relativen Intensitäten der Banden durch eine Verdünnungsreihe geschätzt wurden. Tabelle 1 enthält die Wellenlängen des Tetrachlor-, und Tabelle 2 die des Brommesoporphyrins.

Tabelle 1.

	Tetrachlormesoporphyrin in Chloroform		Mit *NaOH* behandeltes Tetrachlormesoporphyrin in Chloroform			Tetrachlormesoporphyrin in Äthylalkohol
			Alkalisches Spektrum	Saures Spektrum		
	λ in Å	$J\left(\log\frac{J_0}{J}\right)^{1)}$	λ in Å	λ in Å	$J\left(\log\frac{J_0}{J}\right)^{1)}$	λ in Å
	6565 bis 7135	1·5	— 6990	6985 bis 6675	0·7	6190
Ia	6335	0·3	6175	6355	0·2	5791
Ib	6211	0·3	5810	6225	0·2	5390
IIa	5772	0·3	5450	5750	0·3	5110 —
IIb	5697	0·3	5100	5630	0·2	
IIc	5592	0·35	4810 —	4610	2·6	
Va	4585	2·4		4354	2·5	
Vb	4347	1·8				

Tabelle 2. Brommesoporphyrin in Äthylalkohol.

Brommesoporphyrin in Äthylalkohol			
Alkalisches Spektrum		Saures Spektrum	
	λ in Å		λ in Å
I	6405	I	6210
II	6185	II	5685
III	5880	III	5110
IVa	4940		
IVb	4894		

Obwohl dem Brommesoporphyrin dieselbe Konstitution zugeschrieben wird wie dem Tetrachlormesoporphyrin, zeigen die Spektren der beiden Verbindungen nur geringe Analogien. Zwar geben beide ungefähr dieselbe Anzahl Banden, aber im Bromkörper sind die Violettbanden und die Rotbanden grössenordnungsmässig von gleicher Intensität, während in dem Chlorprodukt die Violettbanden viel intensiver sind. Weiterhin ist die Rotbande des Brommesoporphyrins viel schärfer und nicht so weit rotwärts verschoben wie man vermuten sollte. Ausserdem gibt der Bromkörper im Gegensatz zum Chlorprodukt eine Rotfluorescenz.

Substitution in der γ-Methinbrücke.

Das Phylloporphyrin, das im Porphinring eine Methylgruppe trägt, hat dieselben Seitenketten wie Pyrroporphyrin. Es ist also zweckmässig, um den Einfluss der Ringsubstitution kennen zu lernen,

[1]) Geschätzt.

diese beiden Porphyrine zu vergleichen (vgl. Tabelle 3). $\Delta\nu$ gibt die Frequenzdifferenzen von zwei aufeinander folgenden Banden an; die Banden 6 und 11 ausgenommen, wo die Differenz von Bande 1 aus gerechnet ist. Analoge Frequenzdifferenzen sind innerhalb der Versuchsfehler für Phyllo- und Pyrroporphyrin gleich. Beim Phylloporphyrin ist also noch das ganze normale Porphyrinspektrum vorhanden. Das ganze Absorptionsspektrum hat nur durch die Substitution eine Rotverschiebung erlitten, und zwar um den Betrag etwa $\Delta\nu = 245$. Die Intensität der Bande 1 und der Bandengruppe (10 bis 12) hat infolge der Substitution merklich abgenommen.

Tabelle 3 [1]).

Phylloporphyrin in Äther				Pyrroporphyrin in Äther			
Nr.	λ in Å	ν	$\Delta\nu$	Nr.	λ in Å	ν	$\Delta\nu$
1	6300	15870	260	1	6205	16115	257
2	6200	16130	468	2	6109	16372	459
3	6024	16598		3	5943	16831	352
4	5876	17022		4	5819	17183	312
5	bis 5770	bis 17330		5	5715	17495	
6	5738	17426	1556	6	5660	17670	1555
	—	—		7	5576	17932	
	—	—		8	5432	18412	
10				10	5278	18948	
11	5330	18760	2890	11	5235	19100	2985
12				12	5198	19230	
14	5150			14	5018	19928	
				16	4959	20164	
	bis	nicht auflösbar		17	4912	20362	
				18	4858	20588	
19	4865			19	4808	20798	

Die Spektren von Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure und Chloroporphyrin e_6 sind wenig voneinander verschieden, was ja auch zu erwarten ist, da die beiden Stoffe homolog sind [2]). Sie geben aber wenig Aufschluss, weil die Banden sehr verwaschen und die Messungen dadurch mit grossen Fehlern behaftet sind. Weiter ist von einer Feinstruktur natürlich keine Rede. Merkwürdigerweise ist das Bandenspektrum der Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure, die eine Carboxylgruppe direkt an dem Porphinring gebunden enthält, nicht so weit nach Rot verschoben wie das Chloroporphyrin e_6, wo die Methinbrücke durch eine CH_2-Gruppe vom Carboxyl getrennt ist (vgl. die Wirkung des Carboxyls im Phäoporphyrin a_5 unten). Die Rotbanden sind im Vergleich zu den übrigen Banden sehr schwach.

[1]) Geschätzt, vgl. S. 13. [2]) Wegen der Konstitution siehe H. Fischer, Moldenhauer und Süs (Lieb. Ann. 486, 150. 1931).

Einfluss des isocyclischen Ringes[1]).

Phylloerythrin und Phäoporphyrin a_5 [wegen der Konstitution siehe die Arbeit von H. Fischer und Moldenhauer[2])] sind hinsichtlich des Spektrums besonders interessant, da die Banden nicht die gleichen Frequenzabstände wie die vorher untersuchten Porphyrine aufweisen. Auch die Bandenintensitäten sind verschieden. Das Phylloerythrin- und Phäoporphyrinspektrum enthalten die in den einfacheren Porphyrinen vorkommenden stärkeren Banden (nach der früheren Bezeichnung 1, 4, 5, 6). Die Banden (10 bis 12) und (14 bis 19) sind nicht auflösbar. Die Wellenlängen und Wellenzahlen sind in der Tabelle 4 enthalten. $\Delta\nu$ bedeutet die Differenz der Wellenzahlen der betreffenden Bande und Bande 1. Zum Vergleich sind die entsprechenden ν- bzw. $\Delta\nu$-Werte für Mesoporphyrin angegeben[3]).

Tabelle 4[4]).

	Phylloerythrin			Phäoporphyrin a_5			Mesoporphyrin	
	λ in Å	ν	$\Delta\nu$	λ in Å	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
1	6352	15744	—	6348	15754	—	16039	
4	5950	16810	1066	5939	16841	1087	17246	1207
5	5876	17022	1278	5865	17050	1296	17387	1348
6	5798	17246	1502	5788	17276	1522	17591	1552
10—12	5580	17920	2176	5600	17860	2106	19095	3056
14—19	5266 bis 5123	nicht auflösbar		5255 bis 5150	19030 —			

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Frequenzabstände analoger Banden sowohl zwischen Phylloerythrin und Phäoporphyrin a_5 als auch zwischen Mesoporphyrin und diesen Abweichungen voneinander aufweisen, die ausserhalb der Beobachtungsfehler liegen. Besonders grosse Abweichung zeigen die Banden (10 bis 12) und (14 bis 19). Tabelle 5 enthält eine Zusammenstellung der Frequenzen des Meso- und Phäoporphyrin a_5 nebst Phylloerythrin. Unter $\Delta\nu$ ist die Frequenzdifferenz zwischen Mesoporphyrin und Phylloerythrin bzw. Phäoporphyrin verstanden. Zum Vergleich ist auch das Protoporphyrinspektrum herangezogen. Infolge des neuen Ringschlusses sind auch

[1]) Vgl. Lieb. Ann. **486**, 129. 1931. [2]) H. Fischer und Moldenhauer, Lieb. Ann. **486**, 107. 1931. [3]) Entnommen aus Z. physikal. Ch. (B) **12**, 357. 1931. Ich möchte an dieser Stelle eine Berichtigung in der erwähnten Arbeit machen: Für Denteroporphyrin ist in der Tabelle 1 angegeben $\lambda = 6214$, $\nu = 16186$; soll sein $\lambda = 6214$, $\nu = 16086$. [4]) Die Schwingungszahlen beziehen sich nicht auf Wellenlängen, die auf das Vakuum reduziert sind.

die Intensitäten der Banden von denen der gewöhnlichen Porphyrinspektren ganz verschieden. Wenn man zunächst die Intensitäten innerhalb des Spektrums von Phäoporphyrin a_5 betrachtet, so findet man die Bandengruppe (14 bis 19) am stärksten und dann abnehmende Intensität nach Rot. Die Banden 4, 5, 6 sind ungefähr gleich, während die Bande 1 sehr schwach ist. Im Phylloerythrin ist die Bandengruppe (10 bis 12) am stärksten, 4, 5, 6 wieder ungefähr gleich, die Rotbande etwas stärker wie im Phäoporphyrin. Mit Mesoporphyrin verglichen, bemerkt man besonders die grosse Intensitätsdifferenz der Banden 1 und 6, die im Mesoporphyrin sehr stark hervortreten. Man könnte hierin eine Stütze der Annahme sehen, dass die Bande 1 als eine dem Porphinring zugehörige Grundschwingung anzusprechen wäre. Durch den neuen Ringschluss wird die Wahrscheinlichkeit der unge-

Fig. 2.

störten Schwingung des Porphinringes verringert. Fig. 2 gibt eine schematische Darstellung von den Frequenzabständen und den geschätzten Intensitäten des Phäoporphyrins a_5, Phylloerythrins und Mesoporphyrins. Auch hier tritt eine unerwartete Wirkung des Carboxyls auf. Phäoporphyrin a_5 enthält eine Carboxylgruppe im isocyclischen Ring, die im Phylloerythrin durch Wasserstoff ersetzt ist. Die Phylloerythrinbanden sind tatsächlich mehr nach Rot hin verschoben als die des Phäoporphyrins a_5.

Tabelle 5[1]).

Mesoporphyrin	Phylloerythrin		Phäoporphyrin a_5		Protoporphyrin	
ν	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
16039	15744	295	15754	285	15798	241
17246	16810	436	16841	405	—	—
17387	17022	365	17050	337	17145	242
17591	17246	345	17276	315	17341	250
19095	17920	1175	17860	1235	18757	338
20217[2])	19255[2])	962	19225[2])	992	20046[2])	171

[1]) Vgl. Anmerkung 5, S. 9. [2]) Mitte der Bandengruppe.

Zusammenfassung.

Einige im Porphinring substituierte Porphyrine wurden spektroskopisch untersucht und die Spektren diskutiert. Die untersuchten Substanzen waren: Tetrachlormesoporphyrin und Brommesoporphyrin mit Halogen in den Methinbrücken, Phylloporphyrin mit einer Methylgruppe, Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure mit einer Carboxylgruppe und Chloroporphyrin e_6 mit einem Essigsäurerest in der γ-Methingruppe. Weiter das Phylloerythrin und Phäoporphyrin a_5 mit einem neuen Ringschluss ebenfalls an der γ-Methingruppe. Durch den neuen Ring werden erhebliche Änderungen der Frequenzabstände und Intensitäten der Banden erzeugt. Eine kleine Violettverschiebung durch die Carboxylgruppe wurde bemerkt.

Über Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment von Blausäure und Cyan.

Von

H. Braune und Th. Asche.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 31.)

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Blausäure und Cyan im Gaszustande gemessen. Aus den daraus berechneten Werten für die Molekularpolarisation ergaben sich die Dipolmomente von Blausäure zu $2{\cdot}88 \cdot 10^{-18}$ und von Cyan zu $0{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$.

Im Verlaufe einer Arbeit über die SUTHERLANDschen Konstanten einer Reihe von Gasen[1]) erwies es sich als wünschenswert, das Dipolmoment der Blausäure, über welches keine Angaben in der Literatur vorlagen, zu bestimmen. Das Ergebnis ist in der erwähnten Arbeit kurz angeführt (S. 296). Da inzwischen von mehreren Seiten Mitteilungen über dasselbe Thema erschienen sind, die sich nicht in jeder Beziehung mit unseren Beobachtungen decken, sei im folgenden kurz über unsere Versuche sowie über anschliessende Messungen an Cyan berichtet.

Die Messungen wurden im Gaszustand ausgeführt nach der Überlagerungsmethode in der Anordnung nach HERWEG[2]). Die verwendete Apparatur schloss sich eng an die von diesem gegebene Beschreibung an, so dass im wesentlichen hierauf verwiesen werden kann. Die ganze Messeinrichtung war in vier Kästen untergebracht, die mit geerdetem Blech umgeben waren, so dass auf diese Weise die Apparatur gegen äussere Beeinflussung geschützt war. In dem einen der beiden Schwingungskreise konnten mittels Umschalters wahlweise zwei Kondensatoren von nahezu gleicher Kapazität eingeschaltet werden, von denen der eine als fester Vergleichskondensator diente, während der andere zur Aufnahme des zu messenden Gases bestimmt war. Die Messung vollzog sich in folgender Weise. Nach genügend langem Einbrennen der Röhren wurde zunächst, während der Vergleichskondensator eingeschaltet war, durch Variieren des Kondensators im anderen Kreis der Überlagerungston so einreguliert, dass der Ton der automatischen Stimmgabel keine merklichen Schwebungen mehr erzeugte. Sodann

[1]) H. BRAUNE u. R. LINKE, Z. physikal. Ch. (A) 148, 195. 1930. [2]) HERWEG, Ber. Dtsch. physikal. Ges. 21, 572. 1919.

wurde umgeschaltet auf den vorher evakuierten Gaskondensator und die dadurch entstandene Verstimmung des Überlagerungstons durch Variieren des Messkondensators kompensiert. Der Messkondensator zeigte in dem in allen folgenden Messungen benutzten Bereich vollkommen linearen Verlauf, wie eingehende Eichversuche zeigten. Danach wurde nochmals die Einstellung bei eingeschaltetem Vergleichskondensator vorgenommen zum Zweck einer Kontrolle der Konstanz der Schwingungsverhältnisse während der zur Messung erforderlichen Zeit. In gleicher Weise wurde die Messung am gasgefüllten Kondensator ausgeführt, indem zuerst der Vergleichskondensator, dann der Gaskondensator und danach wieder der Vergleichskondensator eingeschaltet wurde. Zum Schluss wurde die erste Einstellung mit evakuiertem Gaskondensator und dem Vergleichskondensator genau wie zu Beginn wiederholt. Die Differenz Gaskondensator (evakuiert) — Vergleichskondensator musste den gleichen Wert wie vorher besitzen; bei kleinen Änderungen wurde das Mittel für die Auswertung verwendet. Der Wert $(\varepsilon-1)$ des Gases ist proportional der Skalenteildifferenz: (Gaskondensator$_{gefüllt}$ – Vergleichskondensator) gegen (Gaskondensator$_{evakuiert}$ – Vergleichskondensator).

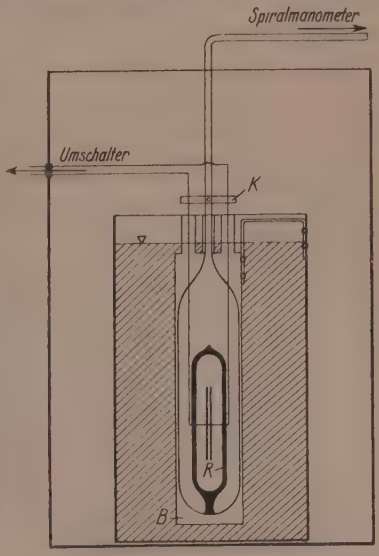


Fig. 1.

Die Messungen wurden als relative Bestimmungen durchgeführt, die Eichung wurde mit CO_2 vorgenommen. Wellenlänge 175 m.

Der Gaskondensator war folgendermassen gebaut: Im unteren Teil einer Glasbirne war ein Glasrahmen R (Fig. 1) eingeschmolzen. Senkrecht zu diesem Rahmen waren in einem Abstand von 1 mm voneinander die Kondensatorplatten aus starkem Platin (Durchmesser 59 mm) angebracht, gehalten durch 1 mm starke, in den Rahmen verschmolzene Platindrähte. An diese sind die nach aussen führenden Zuleitungsdrähte angeschmolzen. Eine einwandfreie Fixierung der Platten gegeneinander wurde auf folgende Weise erreicht: Am Rande

der Platten wurden an je sechs gegenüberliegenden Punkten Platindrähte von 4 mm Länge radial angelötet und durch Einschmelzen in Glasperlen mechanisch miteinander verbunden. Die Glasbirne war umgeben von einer geerdeten Messingbüchse B, die in einen Ölthermostaten eintauchte. (In Fig. 1 sind Heizung, Rührung und Temperaturregulator weggelassen.) Die Zuleitungsdrähte waren ebenfalls von geerdeten Messingröhren umgeben, die noch etwa 6 cm aus dem Ölbad herausragten. K war eine Hartgummiplatte, die dazu diente, die stramm zentrisch durch die Röhren gezogenen Drahtleitungen in fixierter Lage zu halten. Die weitere Leitung zum Umschalter bestand aus 2 mm starkem Kupferdraht. Der ganze Ölthermostat befand sich in einem besonderen, mit geerdetem Blech umkleideten Holzkasten. Die Drähte zum Umschalter waren durch Hartgummipfropfen isoliert durch die Wand in den anschliessenden Kasten geführt, in dem sich der Umschalter und der Vergleichskondensator befanden. In entsprechender Weise war die Verbindung des Umschalters mit dem im angrenzenden Kasten befindlichen Schwingungskreis ausgeführt. Der Vergleichskondensator war ähnlich gebaut wie der Gaskondensator. Die Platten bestanden aus Kupfer, das Oberteil der Glasbirne war abnehmbar und wurde mit Siegellack aufgekittet. So bestand die Möglichkeit, durch Biegen an den Platten die Kapazität nahezu auf den Wert des Gaskondensators zu bringen. Der Vergleichskondensator befand sich nicht in einem Flüssigkeitsbad; die Temperaturkonstanz des obenerwähnten Kastens genügte für die bei der Messung in Betracht kommende Zeit vollkommen.

Die Glasleitung vom Gaskondensator war mit einem Quarzspiralmanometer, ferner mit dem Pumpenaggregat und den Zuleitungen für die Gase verbunden.

Zur Einübung der Messtechnik und zur Kontrolle des einwandfreien Arbeitens der Apparatur wurde eine grössere Anzahl von Versuchen mit Kohlensäure und auch einige mit Salzsäure ausgeführt. Im weiteren Verlauf wurden von Zeit zu Zeit Messreihen an CO_2 wiederholt. Die gefundene Skalenteildifferenz zwischen gasgefülltem und evakuiertem Kondensator ist proportional $(\varepsilon-1)$. Die Werte wurden umgerechnet auf die Konzentration des Gases von 0° C und 760 mm; zur Berechnung der Absolutwerte wurde der von H. A. Stuart[1]) für CO_2 angegebene Wert $(\varepsilon-1) = 987 \cdot 10^6$ verwendet. Zur Umrechnung auf die Dichte von 0° und 760 mm wurde bei CO_2 eine

[1]) H. A. Stuart, Z. Physik 47, 457. 1928. 48, 747. 1928.

vereinfachte Zustandsgleichung nach CLAUSIUS[1]) verwendet, für HCl die VAN DER WAALSsche Gleichung mit den Konstanten $a = 0{\cdot}00731$, $b = 0{\cdot}00182$[2]).

Es wurden im ganzen vier Messreihen (zusammen 125 Messungen) an CO_2 ausgeführt, die miteinander gut übereinstimmende Ergebnisse lieferten. Das Gas war einer Bombe entnommen und wurde über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die verwendeten Drucke bewegten sich in der Nähe von 1 Atm. Sämtliche Werte wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen und ergaben für die Konstanten der Gleichung

$$(\varepsilon - 1)_0 = A + \frac{B}{T}$$

die Werte $A = 0{\cdot}979 \cdot 10^{-3}$, $B = 1{\cdot}88 \cdot 10^{-3}$. Als Beispiel seien die Werte einer Versuchsreihe angegeben. n bedeutet die Anzahl der Einzeleinstellungen, S die Skalenteile des Messkondensators, umgerechnet auf die Dichte von 0° und 760 mm. Da kein merklicher Gang von S mit der Temperatur festzustellen war, wurde zur Berechnung der Absolutwerte das Mittel von allen Versuchen mit $S = 149{\cdot}9$ zugrunde gelegt. Mit Hilfe des STUARTschen Wertes folgt also

$$(\varepsilon - 1)_0 = 6{\cdot}584 \cdot 10^{-6} \cdot S.$$

$(\varepsilon - 1)_{0_{ber.}}$ ist mit den angegebenen Werten der Konstanten A und B berechnet.

Tabelle 1.

n	T	S	$(\varepsilon-1)_0 \cdot 10^6$ beob.	$(\varepsilon-1)_0 \cdot 10^6$ ber.
3	293·2	152·2	1002	986
3	297·4	151·4	995	985
4	318·8	148·8	980	985
4	357·2	150·0	988	984
3	415·4	150·3	990	984

Der ausserordentlich kleine Wert für B bedeutet, dass CO_2 kein Dipolmoment besitzt, in Übereinstimmung mit C. T. ZAHN[3]) und H. A. STUART. Es berechnet sich $\mu = 0{\cdot}05 \cdot 10^{-18}$, also innerhalb der Versuchsfehler unserer Anordnung gleich Null. Durch diese Versuche war demnach gezeigt, dass die Apparatur ohne systematische Fehler arbeitet.

[1]) J. P. KUENEN, Eigenschaften der Gase, S. 269. 1919. [2]) CARDOSO und GERMANN, J. Chim. physique **10**, 517. 1912. [3]) C. T. ZAHN, Physic. Rev. **27**, 455. 1927.

Zum weiteren Beweis der Brauchbarkeit der Anordnung seien einige Versuche an HCl mitgeteilt, die Herr Dr. H. Müller vor einiger Zeit mit der gleichen Apparatur ausgeführt hat. Einige jetzt von uns wiederholte Messungen bei Zimmertemperatur und 105° ergaben innerhalb der Messfehler die gleichen Resultate. Das Gas war hergestellt durch Zutropfen von konzentrierter HCl zu konzentrierter H_2SO_4 und über H_2SO_4 nachgetrocknet. Die Drucke wurden von 95 bis 520 mm variiert, die Temperatur von 13° bis 100° C. Die beobachteten Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

T	p	$(\varepsilon-1)_0 \cdot 10^5$	P_{beob}	P_{ber}
286·2	517·7	424·8	31·48	31·32
286·3	117·7	421·3	31·22	31·31
313·2	110·3	395·8	29·34	29·21
313·4	456·8	389·5	28·87	29·16
333·4	103·4	371·2	27·51	27·84
333·4	444·5	380·3	28·18	27·84
352·6	100·4	360·6	26·73	26·70
352·7	423·8	362·8	26·89	26·70
372·8	95·8	344·3	25·51	25·62

Die zweite Spalte enthält den Druck in Millimeter, die vierte und fünfte Spalte die Molekularpolarisation, wobei P_{ber} mit der aus den Beobachtungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate gewonnenen Gleichung

$$P = 6{\cdot}78 + \frac{7024}{T}$$

berechnet ist. Das Dipolmoment von HCl ergibt sich hieraus zu $1{\cdot}06 \cdot 10^{-18}$, während C. T. Zahn ein solches von $1{\cdot}03 \cdot 10^{-18}$ angibt. Den Grad der Übereinstimmung mit Zahn zeigt auch Tabelle 3, in der seinen Beobachtungswerten in dem von uns untersuchten Temperaturgebiet die aus der obigen Interpolationsformel folgenden Werte gegenübergestellt sind.

Tabelle 3.

T	$(\varepsilon-1)_0 \cdot 10^5$	$(\varepsilon-1)_0 \cdot 10^5$ Zahn
294·2	413·8	409·2
359·2	355·7	352·4
433·9	310·0	310·4
503·9	279·8	282·3

Für die Untersuchung von HCN wurde eine wasserfreie Blausäure von Riedel-de Haën verwendet. Sie wurde unter Trocknung mit P_2O_5

ı ein an die Apparatur angeschmolzenes Vorratsgefäss überdestilliert nd danach der Destillationskolben abgeschmolzen. Durch Öffnen ines Hahnes konnte dann nach Bedarf eine beliebige Menge des Gases urch ein langes P_2O_5-Rohr in die Apparatur eingelassen werden. Vor en Versuchen wurde durch häufig wiederholtes Füllen und Evauieren alle Luft verdrängt. Die Messungen wurden in einem Temeraturintervall von 18° bis 160° C ausgeführt. In Anbetracht der ehr grossen Werte konnten die Messungen bei relativ kleinen Drucken 20 bis 120 mm) vorgenommen werden. Die Werte wurden daher hier nit Hilfe der Gasgleichung auf die Normaldichte des idealen Gases ngerechnet. Als Beispiel seien einige willkürlich herausgegriffene Messungen bei $T = 291°$ ausführlicher angeführt.

Tabelle 4.

p	S	$(\varepsilon-1)_0 . 10^2$
23·2	3797	2·499
31·0	3805	2·504
41·5	3839	2·527
50·0	3732	2·457
65·2	3811	2·508
70·0	3882	2·555
111·2	3808	2·507

Eine Zusammenfassung aller Versuche gibt Tabelle 5.

Tabelle 5.

n	T	$(\varepsilon-1)_0 \cdot 10^2$	P_{beob}	P_{ber}
20	291·7	2·515	186·5	188·1
19	323·9	2·332	173·0	170·7
17	358·9	2·104	155·7	155·2
3	386·6	1·954	145·1	145·0
10	413·4	1·810	134·5	136·4
9	423·8	1·803	133·8	133·4

n bedeutet wieder die Zahl der Einzelmessungen, P_{beob} die aus $\varepsilon-1)_0$ berechnete Gesamtpolarisation. Die Werte lassen sich darstellen durch die nach der Methode der kleinsten Quadrate errechnete Formel

$$P = 12{\cdot}63 + \frac{51200}{T}.$$

Die hiernach berechneten Werte stehen in der letzten Spalte. Als Dipolmoment der Blausäure folgt $\mu = 2{\cdot}88 \cdot 10^{-18}$. 12·63 ist der temperaturunabhängige Beitrag der Polarisation, herrührend von Elektronen- und Atompolarisation.

Als diese Versuche beendet waren, erschien eine Arbeit von O. Werner[1]), der die Polarisation der Blausäure in Benzollösungen bei 20° gemessen hat. Zur Berechnung des Dipolmoments geht der Verfasser in zweierlei Weise vor. Einmal nimmt er als temperaturunabhängigen Anteil der Polarisation P_0 den Wert, der sich aus dem Brechungsindex nach Extrapolation ins langwellige Ultrarot berechnet. Man erhält so in Wirklichkeit bekanntlich nur den Beitrag der Elektronenpolarisation, und nach Abzug von der Gesamtpolarisation würde sich so ein Maximalwert der temperaturabhängigen Polarisation bzw. des Dipolmoments ergeben. Zweitens misst der Verfasser nach dem Vorschlag von L. Ebert[2]) die Dielektrizitätskonstante von fester Blausäure bei −40° C und findet so einen Wert für P_0, der wohl mit wesentlich grösserer Zuverlässigkeit den Gesamtwert der temperaturunabhängigen Polarisation darstellt. Die Ergebnisse von Werner finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 6.

P	P_E	P_0	P_A	$\mu_1 \cdot 10^{18}$	$\mu_2 \cdot 10^{18}$
154	6·4	13·0	6·6	2·65	2·59

Die Gesamtpolarisation in Lösung ist danach etwas kleiner als im Gaszustand; aus physikalischen Gründen könnte man eher eine Abweichung im umgekehrten Sinne vermuten. Entsprechend ist das Dipolmoment bei Werner ein wenig kleiner als von uns gefunden[3]). Ähnlich findet übrigens Williams[4]) aus Messungen von verdünnten Lösungen in Benzol für Aceton den Wert $2{\cdot}70 \cdot 10^{-18}$, während H. A. Stuart[5]) aus Messungen in Dampfform $2{\cdot}84 \cdot 10^{-18}$ folgert. Dagegen stimmt unser Wert für $P_0 = 12{\cdot}6$ ausgezeichnet mit dem von Werner durch Messung an der festen Substanz gefundenen $P_0 = 13$ überein.

Soeben ist eine Abhandlung von K. Fredenhagen und F. Maske[6]) erschienen, in der Messungen an gasförmiger Blausäure mitgeteilt werden. Die Ergebnisse der Verfasser unterscheiden sich in mehrerer Beziehung von den unserigen. Sie finden bei tieferen Temperaturen

[1]) O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) 4, 371. 1929. [2]) L. Ebert, Z. physikal. Ch. **113**, 1. 1924. [3]) Die Ergebnisse Werners für Blausäurelösungen wurden durch Messungen von H. Lütgert, die in letzter Zeit im hiesigen Institut ausgeführt wurden (vgl. die folgende Abhandlung) innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt. [4]) J. W. Williams, J. Am. chem. Soc. **49**, 2408. 1927. [5]) H. A. Stuart, Z. Physik **51**, 490. 1928. [6]) K. Fredenhagen und F. Maske, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 142. 1930.

(unterhalb 70° C) eine starke Abweichung von dem linearen Verlauf der $P-\frac{1}{T}$-Kurve in dem Sinne, dass die beobachteten Werte grösser sind als die aus der Extrapolation der bei höheren Temperaturen gültigen Geraden folgenden. Von diesem Effekt war bei unseren Versuchen nichts zu bemerken. Ferner besteht ein erheblicher Unterschied in den Absolutwerten. Z. B. finden die Verfasser bei 30° C $P = 118{\cdot}7$, während aus unseren Versuchen für diese Temperatur $P = 181{\cdot}4$ folgt. Entsprechend finden die Verfasser einen wesentlich kleineren Wert für das Dipolmoment $\mu = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$. Worauf der Unterschied zurückzuführen ist, können wir vorläufig nicht erklären[1]). Es ist jedoch von Interesse, dass in der Literatur noch eine Angabe über die Dielektrizitätskonstante von gasförmiger Blausäure vorliegt in einer Untersuchung von Cordonnier und Guinchant[2]), die eine Reihe von Gasen und Gasgemischen bei einer Temperatur gemessen haben. Sie geben für Blausäure bei 15° C und $p = 760$ mm an $(\varepsilon-1) = 0{\cdot}0238$. Daraus folgt $P = 186$, während unsere Messungen für diese Temperatur $P = 190{\cdot}2$ ergeben.

Im Anschluss an diese Messungen wurden auch noch eine Reihe von Bestimmungen an gasförmigem Cyan ausgeführt. Das Gas wurde durch Erhitzen von Quecksilbercyanid hergestellt und durch P_2O_5 getrocknet. Die Drucke wurden von 80 bis 330 mm variiert. Die Umrechnung geschah wie bei Blausäure mit der Gasgleichung auf die Normaldichte eines idealen Gases. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7.

n	T	$(\varepsilon-1)_0 \cdot 10^4$	P_{beob}	P_{ber}
8	293·2	19·46	14·54	14·55
4	297·4	19·44	14·52	14·52
7	317·2	19·29	14·41	14·40
5	357·2	19·01	14·21	14·20
5	387·3	18·89	14·11	14·08
4	415·4	18·66	13·94	13·98

[1]) Fredenhagen und Maske, denen wir die Ergebnisse unserer Messungen an gasförmiger Blausäure schon vor einiger Zeit mitteilten, haben daraufhin ihre Versuche wiederholt und sind dabei wiederum zu dem von ihnen gefundenen niedrigen Wert gelangt. Fredenhagen und Maske teilen uns gleichzeitig mit, dass sie beabsichtigen, Versuche mit verschiedenen Kondensatoren unter sonst gleichen Versuchsbedingungen auszuführen, um aufzuklären, wo die Ursache der verschiedenen Versuchsergebnisse zu suchen ist. [2]) Cordonnier und Guinchant, C. r. 185, 1448. 1927.

Die Werte der letzten Spalte sind berechnet nach der Gleichung

$$P = 12{\cdot}62 + \frac{566}{T}.$$

Die geringe Abnahme der Werte von P mit der Temperatur würde einem kleinen Dipolmoment entsprechen, dessen Grösse zu $0{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$ folgt. Da μ proportional der Wurzel aus der Grösse B der DEBYEschen Gleichung ist, so entspricht schon einer sehr geringen Neigung der $P-\frac{1}{T}$-Kurve ein merkliches Dipolmoment, und es sei deshalb dahingestellt, ob dem kleinen gefundenen Moment reelle Bedeutung zukommt, zumal im Vergleich zu CO_2 erheblich weniger Einzelmessungen vorgenommen wurden. Von vornherein erscheint wohl eine innere Kompensation wahrscheinlicher.

Zum Vergleich können die Messungen von CORDONNIER und GUINCHANT herangezogen werden. Aus ihren Angaben berechnet sich für 15° $P = 12{\cdot}48$, innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmend mit dem aus unseren Zahlen folgenden Wert 14·6.

Von Interesse ist noch ein Vergleich der temperaturunabhängigen Anteile der Polarisation von HCN und $(CN)_2$:

	P_0	P_E	P_A
HCN	12·6	6·4	6·2
$(CN)_2$	12·6	12·3	0·3

Die Elektronenpolarisation P_E ist für HCN der Arbeit von WERNER entnommen, für $(CN)_2$ nach den Daten von STUCKERT[1]) nach Extrapolation ins langwellige Ultrarot berechnet. Es bleibt danach für die Atompolarisation P_A bei HCN ein Betrag übrig, der von etwa gleicher Grösse wie P_E ist, während der Beitrag der Atompolarisation beim $(CN)_2$ sehr gering zu sein scheint.

[1]) STUCKERT, Z. Elektrochem. **16**, 37. 1910.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.
Oktober 1930.

Das Dipolmoment der Blausäure.

Von

Hermann Lütgert.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 31.)

Aus Messungen der DK von Lösungen der Blausäure in Benzol und Xylol bei verschiedenen Konzentrationen und in Benzol auch für mehrere Temperaturen wird ihr elektrisches Moment bestimmt.

Das Dipolmoment der Blausäure ist von verschiedenen Seiten ermittelt worden. O. WERNER[1]) bestimmt es aus Messungen der DK von benzolischen Lösungen mehrerer Konzentrationen bei 20° zu $2{\cdot}59 \cdot 10^{-18}$. FREDENHAGEN und MASKE[2]) messen die DK der gasförmigen Blausäure zwischen 30° und 200° und finden ein Moment von $2{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$. Schliesslich messen BRAUNE und ASCHE[3]) ebenfalls die DK der gasförmigen Blausäure und berechnen aus ihren Messungen ein Moment von $2{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$. Diese Diskrepanzen veranlassten dazu, das Moment der Blausäure aus Messungen der DK von Lösungen nochmals unter möglichst verschiedenen Versuchsbedingungen zu bestimmen, und zwar wurden einmal Messungen bei 16° und verschiedenen Konzentrationen mit Benzol als Lösungsmittel (Tabelle 1) und dann einige Messungen bei verschiedenen höheren Temperaturen und je einer Konzentration ebenfalls mit Benzol als Lösungsmittel (Tabelle 2) durchgeführt und schliesslich noch einige Messungen bei 20° und verschiedenen Konzentrationen mit *p*-Xylol als Lösungsmittel (Tabelle 3). Aus den Messungen in benzolischer Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und 16° ergibt sich, wenn man den von WERNER angenommenen Wert für die Summe der Atom- und Elektronenpolarisation zugrunde legt, ein Moment von $2{\cdot}54 \cdot 10^{-18}$. Aus den Messungen in Xylol bei verschiedener Konzentration und 20° berechnet sich unter derselben Annahme $2{\cdot}60 \cdot 10^{-18}$. Aus den Messungen der Polarisation in Benzol bei verschiedenen Temperaturen findet man — unabhängig von dem von WERNER angenommenen Wert für die

[1]) O. WERNER, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 371. 1929. [2]) FREDENHAGEN und MASKE, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 142. 1930. [3]) BRAUNE und ASCHE, siehe die voranstehende Arbeit.

Summe von Atom- und Elektronenpolarisation — ein Moment von $2{\cdot}53 \cdot 10^{-18}$. In allen Fällen also ist die Übereinstimmung mit dem von WERNER gefundenen Wert sehr gut.

Tabelle 1. Lösungsmittel: Benzol. Temperatur 16°. Die Werte stammen aus zwei Versuchsreihen.

Molenbruch	Dichte	DK	P_{12}	P_2
0·00000	0·8827	2·2946	26·655	
0·00204	0·8827	2·3143	26·906	152
0·00212	0·8827	2·3152	26·905	151
0·00404	0·8826	2·3349	27·166	153
0·00419	0·8826	2·3357	27·175	148
0·00599	0·8826	2·3538	27·395	150
0·00622	0·8825	2·3562	27·570	150
0·00791	0·8825	2·3726	27·618	148
			Im Mittel	150

$\mu = 2{\cdot}54 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 2. Lösungsmittel: Benzol.

Temperatur	Molenbruch	Dichte	DK	P_{12}	P_2
25·1	0·00000	0·8737	2·2735	26·645	
	0·00791	0·8705	2·3418	27·564	145
36·2	0·00000	0·8612	2·2495	26·648	
	0·00791	0·8569	2·3148	27·608	148
43·0	0·00000	0·8540	2·2408	26·740	
	0·00796	0·8533	2·3063	27·602	136
47·5	0·00000	0·8494	2·2317	26·746	
	0·00858	0·8488	2·3032	27·697	137·5

Die Auswertung dieser Messungen und des Mittelwertes für die Polarisation aus der Tabelle 1 nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate ergibt für die Summe der Atom- und Elektronenpolarisation den Wert 15 in sehr guter Übereinstimmung mit WERNER (13) und BRAUNE und ASCHE (12·6). Unter Zugrundelegung dieses Wertes errechnet man ein Moment von $2{\cdot}53 \cdot 10^{-18}$.

Tabelle 3. Lösungsmittel: *p*-Xylol. Temperatur 20°.

Molenbruch	Dichte	DK	P_{12}
0·00000	0·8611	2·2730	
0·00246	0·8610	2·2907	154
0·00365	0·8609	2·2992	157
0·00482	0·8609	2·3071	153
			Im Mittel 155

$\mu = 2{\cdot}60 \cdot 10^{-18}$

Zur Messung der DK diente die elektrische Resonanzmethode, wie sie z. B. von WEISSBERGER und SÄNGEWALD[1]) beschrieben worden ist. Als Messkondensator wurde ein Plattenkondensator mit einer durch Mikrometerschraube verschiebbaren Glasplatte als Dielektrikum verwandt. Durch einen Umschalter liess sich entweder der Flüssigkeitskondensator oder ein Vergleichskondensator, der in seinen Dimensionen dem Flüssigkeitskondensator angeglichen werden konnte, parallel schalten. Die auf einen Lautsprecher übertragenen tonfrequenten Schwebungen des Kopplungskreises wurden bei den Messungen mittels einer Stimmpfeife durch den Messkondensator auf gleiche Tonhöhe eingestellt.

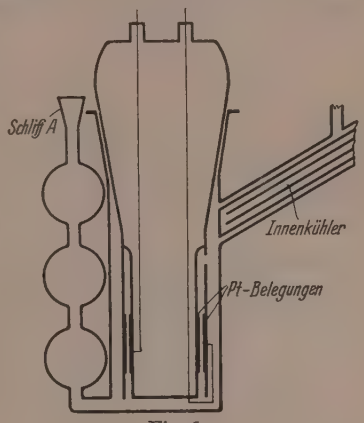


Fig. 1.

Die Konstruktion des Flüssigkeitskondensators ist aus der Fig. 1 zu ersehen. Er war vollständig aus Glas gefertigt. Die Belegungen bestanden aus Platin, das auf die Glasoberfläche eingebrannt worden war. Durch den mit einem Rückflusskühler verschlossenen Schliff *A* konnte die zu messende Substanz oder eine konzentrierte Lösung derselben eingetragen werden. Ferner war es möglich, durch abwechselndes Eindrücken und Ansaugen von Luft durch das Kühlerrohr in dem Kondensator zu rühren, ohne dass dadurch seine Kapazität vor und nach dem Rühren merkliche Unterschiede aufwies. Bei der Messung wurde der Flüssigkeitskondensator zunächst mit reinem Lösungsmittel beschickt und dann mit dem Messkondensator gegen den Vergleichskondensator abgeglichen. Nun wurde konzentrierte Blausäurelösung bekannten Gehalts dazugegeben, gerührt und abermals abgeglichen. Der so erhaltene Wert wurde durch erneutes Rühren und Abgleichen auf seine Konstanz geprüft. Dann wurde erneut Blausäurelösung hinzugegeben und gemessen. Es wurde also der Unterschied der DK des reinen Lösungsmittels gegen diejenige der Lösung bestimmt. Dadurch wurde eine Genauigkeit von 0·01% für die DK-Werte erreicht.

[1]) WEISSBEEGER und SÄNGEWALD, Physikal. Z. 30, 795. 1929.

Die Eichung des Flüssigkeitskondensators gegen den Messkondensator wurde mit einer Lösung von Nitrobenzol in Benzol nach den Messungen von PHILIP[1]) vorgenommen, jedoch wurde dabei für die DK des reinen Benzols nicht der dort angegeben Wert, sondern der von HATTSHORN und OLVER[2]) ermittelte benutzt.

Die Bestimmung des Gehalts der konzentrierten Blausäurelösung erfolgte — wie auch bei O. WERNER — nach der VOLHARDschen Methode. Die DK des Xylols wurde aus der von WILLIAMS gemessenen Polarisation berechnet[3]).

Die Messergebnisse sind aus den Tabellen 1 bis 3 zu ersehen. Die Bezeichnungsweise ist die allgemein übliche.

Die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft förderte diese Arbeit durch ein Forschungsstipendium und durch sachliche Unterstützung. Dafür sei ihr an dieser Stelle gedankt.

Herrn Prof. BRAUNE habe ich zu danken für die Gastfreundschaft, die er mir in seinem Institut gewährte, und für den Anteil, den er an dieser Arbeit nahm.

---

[1]) PHILIP, Z. physikal. Ch. **24**, 18. 1897. [2]) HATTSHORN und OLVER, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 664. 1929. [3]) Physikal. Z. **29**, 683. 1928.

Hannover, Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule.

Über die elektrischen Momente einiger symmetrisch-hexasubstituierter Benzole.

Zur Frage der Raumbeanspruchung von Substituenten.

Von

Hermann Lütgert.

(Eingegangen am 24. 6. 31.)

Das elektrische Moment einiger mit zwei verschiedenartigen Substituentengruppen symmetrisch hexasubstituierten Benzolen wird zu 0 bestimmt. Aus diesem Ergebnis werden Schlüsse auf die räumliche Anordnung der Substituenten gezogen.

Für die Momente ortho-disubstituierter Benzole sind vielfach Werte gefunden worden, die, im Gegensatz zu den Momenten der entsprechenden meta- und para-Verbindungen, erheblich von den durch vektorielle Addition der Einzelmomente ermittelten Grössen abweichen. Diese Tatsache hat verschiedene Erklärungen gefunden. Einerseits meinte man, dass sich die in ortho-Stellung einander sehr nahe stehenden Substituenten derart gegenseitig beeinflussen, dass ihre Momente vergrössert oder verkleinert werden, je nachdem die entgegengesetzten oder die gleichen Ladungen zum Benzolkern hin gerichtet sind. Die das Gesamtmoment hervorrufenden Einzelmomente haben also nicht mehr die ursprünglich angenommenen Grössen; das gefundene Gesamtmoment muss infolgedessen von dem berechneten Wert abweichen[1]). Auf der anderen Seite wird der Effekt durch „Raumbeanspruchung" gedeutet. Da die Substituenten bei unveränderlich angenommenem Abstand zwischen ihnen und dem Benzolkern mehr Platz gebrauchen als den, der in dem für die ortho-Stellung normalen Winkelraum zur Verfügung steht, so erweitert sich dieser Winkel der Grösse des Substituenten entsprechend[2]). Macht man sich diese letzte Auffassung zu eigen und betrachtet von diesem Stand-

[1]) A. Eucken und L. Meyer, Physikal. Z. 30, 397. 1929. [2]) E. Bergmann und L. Engel, Z. physikal. Ch. (B) 8, 111. 1930.

punkt Benzolverbindungen, die nach dem Schema 1, 3, 5 X_3 2, 4, 6 Y_3 substituiert sind, so sieht man leicht ein, dass hier eine Erweiterun

der Winkel zwischen zwei Substituenten in der Ebene des Benzolring nicht möglich ist. Es müssten daher wegen der Raumbeanspruchun alle Substituenten X oder alle Substituenten Y nach einer Seite ode die beiden Substituentengruppen nach je einer Seite aus der Eben des Ringes herausgebogen sein. Dadurch würden aber unter Um ständen recht beträchtliche Momente senkrecht zur Ebene des Benzol kerns hervorgerufen werden. Deswegen wurden bei den Versuchen über die im folgenden berichtet werden soll, einige nach dem obe bezeichneten Schema substituierte Benzolabkömmlinge auf ihr Mo ment hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass die untersuchten Körpe — Tribrommesitylen, Trinitromesitylen und Trinitrotribrombenzol — kein merkliches Moment aufweisen. Daraus muss geschlossen werden dass in den beiden ersten Fällen, wo es sich um Substituenten handelt die, in bezug auf ihr Moment, verschiedenes Vorzeichen haben, dies alle in der Ebene des Benzolrings liegen. Es ist also kein Effekt vor handen, der auf eine Winkelaufweitung infolge Raumbeanspruchung schliessen lässt. Beim Trinitrotribrombenzol, in dem die verschiedene Substituenten das gleiche Vorzeichen tragen, könnte man ein Mo ment Null ausser durch die Anordnung aller Substituenten in de Ebene des Benzolkerns auch noch dadurch erklären, dass man an nimmt, dass die drei Nitrogruppen nach der einen Seite und die dre Bromatome nach der anderen Seite so aus der Ebene des Benzolrings herausgebogen sind, dass die beiden sich ergebenden Momentvek toren sich gerade gegenseitig aufheben. Der Raumbeanspruchung würde dann genügt sein. Der eingeschlagene Weg lässt nicht zu, eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Auffassung zu treffen.

Es ist in allen Fällen, in denen man aus der Grösse elektrischer Momente Rückschlüsse auf die Konstitution ziehen will, wohl nicht angängig, dass man dabei die Atompolarisation nur abschätzt oder gar vernachlässigt, wie das leider gelegentlich geschehen ist, besonders

dort nicht, wo man, wie in dem vorliegenden Falle, unter Umständen mit kleinen Momenten rechnen muss, wo also die Atompolarisation einen erheblichen Anteil an der Differenz von Gesamtpolarisation und Elektronenpolarisation haben kann. Ferner ist zu bedenken, dass bei der Grösse der meisten organischen Moleküle eine verhältnismässig grosse Atompolarisation in vielen Fällen nicht unwahrscheinlich ist. Ihre Vernachlässigung kann also zu sehr fehlerhaften Schlüssen führen.

Um solche Fehler zu vermeiden, wurde die Gesamtpolarisation der zu untersuchenden Körper in einem gewissen Temperaturintervall bestimmt, das, wenn es auch, durch die Versuchsbedingungen eingeschränkt, nicht sehr gross sein konnte, doch deutlich erkennen liess, dass die Gesamtpolarisation nicht wesentlich von der Temperatur abhängt. Sie enthält also keinen durch ein vorhandenes Dipolmoment hervorgerufenen Anteil.

Ergebnisse der Messungen.

Die Polarisationen wurden aus der DK verdünnter Lösungen in der bekannten Art mit einer Apparatur ermittelt, die an einer anderen Stelle beschrieben worden ist[1]). Der Kürze halber folgen hier nur die bei den tiefsten und höchsten Versuchstemperaturen gewonnenen Werte. Die bei anderen Temperaturen erhaltenen Ergebnisse passen sich den hier veröffentlichten ohne weiteres an.

Tribrommesitylen. Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	P_{12}	P_2
		Temperatur 20°			
0·00000	153·828	1·5941	2·2430	28·270	
0·00204	154·242	1·5954	2·2447	28·349	67
0·00415	154·673	1·5968	2·2463	28·429	66·5
0·00624	155·093	1·5982	2·2481	28·511	67
		Temperatur 53·9°			
0·00000	153·828	1·5279	2·2015	28·791	
0·00212	154·256	1·5297	2·2031	28·865	64
0·00430	154·703	1·5316	2·2051	28·947	65
0·00643	155·134	1·5334	2·2069	29·025	65

Gesamtpolarisation: 66 ± 1. Elektronenpolarisation (berechnet): 63. Atompolarisation: 3 ± 1.

[1]) Siehe die vorhergehende Arbeit.

Trinitromesitylen. Lösungsmittel: Benzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	P_{12}	P_2
		Temperatur 20°			
0·00000	78·047	0·8784	2·2830	26·616	
0·00194	78·398	0·8801	2·2847	26·708	74
0·00383	78·738	0·8814	2·2855	26·797	74
0·00590	79·110	0·8835	2·2884	26·901	75
		Temperatur 51·2°			
0·00000	78·047	0·8453	2·2247	26·766	
0·00214	78·432	0·8474	2·2270	26·867	74
0·00440	78·840	0·8497	2·2290	26·965	72
0·00600	79·127	0·8513	2·2315	27·051	74

Gesamtpolarisation: 74·5 ± 1. Elektronenpolarisation [berechnet[1])]: 54. Atompolarisation: 20 ± 1.

Trinitrotribrombenzol. Lösungsmittel: Benzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	P_{12}	P_2
		Temperatur 20°			
0·00000	78·047	0·8784	2·2830	26·616	
0·00159	78·638	0·8845	2·2870	26·721	92·5
0·00310	79·195	0·8903	2·2910	26·820	93
0·00482	79·836	0·8970	2·2950	26·926	91
		Temperatur 58·6°			
0·00000	78·047	0·8375	2·2107	26·795	
0·00109	78·452	0·8409	2·2130	26·862	88
0·00217	78·854	0·8443	2·2156	26·932	90
0·00352	79·352	0·8487	2·2185	27·011	90·5

Gesamtpolarisation: 91 ± 2. Elektronenpolarisation [berechnet[1])]: 63. Atompolarisation: 28 ± 2.

Präparate.

Tribrommesitylen. Zu einer Lösung von Mesitylen in Eisessig wurde die berechnete Menge Brom gegeben und das Ganze auf dem Wasserbad bis zur Ausscheidung von Kristallen erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert. F. 223° (korr.).

[1]) Diese Berechnung wurde der für symmetrisches Trinitrobenzol angegebene Wert zugrunde gelegt (A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) 4, 227. 1929).

Trinitromesitylen. Mesitylen wurde in eisgekühlte konzentrierte Salpetersäure (Dichte 1·52) eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert. F. 235° (korr.).

Trinitrotribrombenzol. F. 284° (korr.)[1]).

Die Arbeit wurde durch ein Forschungsstipendium der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft ermöglicht. Dafür sei ihr auch an dieser Stelle gedankt.

Herrn Prof. Braune habe ich für die Gastfreundschaft zu danken, die er mir in seinem Institut gewährte, und für den liebenswürdigen Anteil, den er an meinen Untersuchungen nahm.

[1]) Siehe Am. chem. J. **10**, 284. 1888. **12**, 9. 1890.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Eine empirische Ermittlung des Potentials der van der Waalsschen Kräfte in Molekülnähe.

Von

Kurt Wohl.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 31.)

Die zweiten Virialkoeffizienten der Gase lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur quantitativ berechnen, wenn man ausser der auf dem Dispersionseffekt beruhenden Molekularanziehung Abstossungskräfte einführt, die Funktionen einer von Stoff zu Stoff verschiedenen Potenz des Molekularabstandes sind. Die gefundenen Abstossungsexponenten steigen mit der „Kompliziertheit" des Moleküls. Die mittels dieser Abstossungsexponenten berechneten charakteristischen Molekülabstände stehen in dem zu erwartenden Verhältnis zu dem Nullpunktsvolumen der flüssigen Phase. Aus dem Spannungskoeffizienten des flüssigen Argons folgt praktisch der gleiche Abstossungsexponent der hier berechnet wurde. Die Nullpunktsenergie, die in der geringen Packungsdichte des flüssigen *He* und H_2 erscheint, macht sich in den zweiten Virialkoeffizienten dieser Stoffe — ausser vielleicht bei den allertiefsten Messtemperaturen — nicht bemerkbar. Die Verschiedenheit der Abstossungsexponenten bei den einzelnen Stoffen stört die Geltung des Theorems der übereinstimmenden Zustände nur bei den Extremtemperaturen.

Nachdem wir in einer vorangehenden Abhandlung[1]) einen ungefähren Überblick über die Gültigkeit der neuen Theorie der VAN DER WAALSschen Anziehung[2]) gegeben haben, wollen wir nunmehr in eine quantitative Prüfung eintreten, indem wir den zweiten Virialkoeffizienten (2.V.-k.) als Funktion der Temperatur berechnen und mit den empirischen Kurven vergleichen. Von diesem Verfahren ist nach LONDON (Lo. I) eine empirische Aufklärung über das theoretisch schwer zu fassende Kraftfeld in Molekülnähe zu erhoffen.

---

[1]) K. WOHL, Z. physikal. Ch. BODENSTEIN-Festband, 807. 1931 (Abh. III). Wir werden uns weiter gelegentlich beziehen auf die Abhandlungen Z. physikal. Ch. **133**, 305. 1928 (Abh. I) und Z. physikal. Ch. (B) **2**, 77. 1929 (Abh. II).

[2]) LONDON, Z. Physik **63**, 245. 1930 (Lo. I) und Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1930 (Lo. II). SLATER und KIRKWOOD (zitiert SL. u. K.), Physic. Rev. (2) **37**, 682. 1931.

Grundlagen.

In der Zustandsgleichung für Gase bei kleinen Dichten

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} \tag{1}$$

hat der 2.V.-k. B nach VAN DER WAALS die Form

$$B = b - \frac{a}{RT}. \tag{2}$$

Das auf dem „neuen Dispersionseffekt" beruhende temperaturunabhängige Anziehungspotential ε_a, das für alle Stoffe ausser den assoziierten Stoffen und den Normalstoffen bei tiefer Temperatur den überwiegenden Anteil der VAN DER WAALSschen Anziehung, für Edelgase die ganze Anziehung darstellt, lässt sich streng aus den Eigenfrequenzen und Dispersionselektronenzahlen der Dispersionsformel berechnen. Die Theorie liefert

$$\varepsilon_a = -\frac{k_a}{x^6} \tag{3}$$

(x = Abstand der Molekülmittelpunkte). Nach LONDON kann man näherungsweise setzen

$$k_a = \frac{3\alpha^2 V}{4}, \tag{4}$$

wo α die Polarisierbarkeit und V die Ionisierungsspannung V_I in Volt oder besser die meist etwas höhere Spannung V_D ist, die der in der Dispersionsformel auftretenden Hauptdispersionseigenfrequenz entspricht[1]). Nach SL. u. K. gilt die Näherung

$$k_a = -7{\cdot}07 \cdot 10^{-12} \alpha^{3/2} \nu^{1/2} (\text{Volt} \cdot \text{cm}^6), \tag{4b}$$

wo ν die Elektronenzahl in der Aussenschale des Moleküls ist. Gleichung (4b) gibt in allen geprüften Fällen grössere Werte als Gleichung (4a) (Abh. III). Das Abstossungspotential ε_b ist bisher nur für das Wasserstoffatom[2]) und Helium (SL. u. K.) berechnet worden; für die übrigen Moleküle ist es zur Zeit theoretisch nicht zugänglich. Aus dem Potential $\varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_b$ folgt im Falle eines kugelsymmetrischen Kraftfeldes der 2.V.-k. zu

$$B = 2\pi N \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) x^2 \, dx \tag{5}$$

[1]) LO. II und HERZFELD, Handb. d. Physik **20**, 490. 1928. [2]) HEITLER und LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927. SUGIURA, Z. Physik **45**, 484. 1927.

(vgl. etwa Lo. I). Führt man an Stelle des Abstossungsgesetzes einen starren Molekülduchmesser d_0 und damit das feste Kovolumen

$$b_0 = \frac{2\pi N d_0^3}{3} \text{ (cm}^3\text{/Mol)} \tag{6}$$

ein, setzt man mit anderen Worten für das Potential

$$\int_0^{d_0} \varepsilon = \varepsilon_b = \infty\,, \qquad \int_{d_0}^{\infty} \varepsilon = \varepsilon_a = -\frac{k_a}{x^6}\,, \tag{7}$$

so wird

$$B = b_0 + 2\pi N \int_{d_0}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}\right) x^2\, dx\,. \tag{8}$$

Führen wir den Absolutwert des Anziehungspotentials im Abstand d_0

$$\varepsilon_0 = \frac{k_a}{d_0^6} \tag{9}$$

und die charakteristische Temperatur

$$\Theta = \frac{\varepsilon_0}{k} \tag{10}$$

ein, so folgt durch Reihenentwicklung

$$B = b_0\left[1 - \frac{\Theta}{T} - \frac{1}{k_2}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - \frac{1}{k_3}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 - \cdots\right]. \tag{11a}$$

Wir können nun eine reduzierte Temperatur ϑ bzw. deren reziproken Wert τ und einen reduzierten 2.V.-k. $\mathfrak{B}$ durch

$$\frac{T}{\Theta} = \vartheta\,, \tag{12a}$$

$$\frac{\Theta}{T} = \tau \tag{12b}$$

und

$$\frac{B}{b_0} = \mathfrak{B} \tag{13}$$

definieren. Dann schreibt sich Gleichung (11a):

$$\mathfrak{B} = 1 - \tau - \frac{\tau^2}{k_2} - \frac{\tau^3}{k_3} - \cdots \tag{11b}$$

oder für hohe Temperaturen einfach

$$\mathfrak{B} = 1 - \tau\,. \tag{11c}$$

In diesen Gleichungen erkennen wir einen Ausdruck des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Für Θ gilt, wenn man b_0 einführt [Gleichung (9), (10) und (6)]:

$$\Theta = \frac{1{\cdot}872 \cdot 10^{52} \cdot k_a}{b_0^2}\,, \tag{14}$$

also je nach Benutzung von Gleichung (4a) oder (4b)

$$\Theta = \frac{1{\cdot}404 \cdot 10^{52} \alpha^2 V}{b_0^2} \tag{15}$$

oder

$$\Theta = \frac{1{\cdot}321 \cdot 10^{41} \alpha^{3/2} \nu^{1/2}}{b_0^2}. \tag{16}$$

Für genügend hohe Temperatur nimmt B entsprechend Gleichung (11c) die Form der VAN DER WAALSschen Gleichung (2) an, und für den Grenzwert von a bei hoher Temperatur gilt

$$a_0 = \frac{2\pi N^2 k_a}{3 \cdot d_0^3} = b_0 \cdot N \cdot \varepsilon_0 = b_0 \cdot 82{\cdot}04 \cdot \Theta\,[\mathrm{At\,(cm^3/Mol)^2}]. \tag{17}$$

Stand der Frage.

Während LONDON und SL. u. K. sich — bis auf die Rechnung der letzteren über *He* — auf die Prüfung der Gleichung (17) beschränkten, die auch dem Vergleich in Abb. III zugrunde liegt, hat MARGENAU[1]) B als Temperaturfunktion mittels Gleichung (11a) berechnet und in Schaubildern mit den empirischen Kurven zusammengestellt. Θ wurde wie bei LO. I aus α und der Ionisierungsspannung berechnet, für b_0 wurden meist Werte nach BEATTY und BRIDGMAN eingesetzt, die den von SL. u. K. benutzten ähnlich sind (siehe Abb. III), teils andere, entschieden zu kleine Werte (*He*, O_2, CO_2). Eine günstige Übereinstimmung in der Gesamtlage der Kurven wurde jedoch nur bei *Ne* und N_2 erzielt, im übrigen liegen die theoretischen Kurven im ganzen Gebiet beträchtlich zu tief. Der Gang der theoretischen Kurve ist auch für die ersteren Gase bei tiefer Temperatur zu steil; wären die Diagramme bis zu den tiefsten Messtemperaturen ausgedehnt worden, so wären durchweg die Diskrepanzen noch augenfälliger geworden. Es wird also nur die Grössenordnung bestätigt, wie es im Grunde schon die Benutzung des VAN DER WAALSschen a-Wertes nach Gleichung (17) (Abb. III) leistet. Der systematische Charakter der Abweichungen in Gesamtlage und Gang wird nicht erklärt. Für H_2O und NH_3 berechnet MARGENAU den zusätzlichen Dipolrichteffekt. Die Berechnung des Quadrupolmoments von H_2O aus der Differenz gegen die Beobachtung ist angesichts der bei anderen Stoffen erzielten geringen Übereinstimmung nicht überzeugend. Es wäre instruktiver gewesen, wenn die b_0-Werte durch Gleichsetzung von B_{ber} und B_{theor} bei einer Temperatur neu berechnet und dann

[1]) MARGENAU, Physic. Rev. 36, 782. 1930.

die Temperaturgänge verglichen worden wären. Denn die Gänge verändern sich mit den Absolutwerten, und die in der Literatur angegebenen Zahlen für b_0 pflegen bestimmte Annahmen über die Grösse a zu enthalten, so dass sie innerhalb gewisser Grenzen, wie sie etwa durch das Nullpunktsvolumen der Flüssigkeit vorgezeichnet sind (Abh. III), zu einem neuen a-Wert passend gewählt werden können.

Sl. u. K. haben, wie erwähnt, das vollständige Potential einschliesslich des Abstossungsastes für *He* theoretisch abgeleitet, und Kirkwood und Keyes[1]) haben durch Entwicklung der Gleichung (5) die Kurve des 2.V.-k. berechnet. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist bei mittleren Temperaturen (100° bis 350° abs.) vorzüglich; auch die theoretische Inversionstemperatur ist mit 54° der empirischen von 51° nahe. Bei höheren Temperaturen bis zu 673° ist die Übereinstimmung nach Angabe der Autoren schlechter — Zahlenangaben fehlen —, und bei tieferer Temperatur bis 14·1°, wo die Temperaturabhängigkeit von a grösser wird, ist sie, nach der einen Angabe bei 20° zu urteilen, ebenfalls nicht gut. So hat die rein theoretische Rechnung in dem einzigen Falle, in dem sie zur Zeit durchgeführt ist, zu einer weitgehenden, aber entschieden unvollständigen Wiedergabe der Erfahrung geführt.

Ansatz.

Bei einem Versuch, den empirischen Gang der 2.V.-k. mit Hilfe der Londonschen Theorie möglichst getreu wiederzugeben, zeigte sich, dass hierzu die Annahme eines starren Moleküls vom Durchmesser d_0, wie sie der Gleichung (11a) zugrunde liegt, völlig unbrauchbar ist. Daher wurde ein lineares und ein quadratisches Abstossungsgesetz versucht, also Potentiale von der Form

$$\int_0^{d_0} \varepsilon = -\frac{k_a}{d_0^6} + \beta(d_0 - x) \tag{18}$$

bzw.

$$\int_0^{d_0} \varepsilon = -\frac{k_a}{d_0^6} + \beta'(d_0 - x)^2$$

und für beide Fälle

$$\int_{d_0}^{\infty} \varepsilon = \varepsilon_a = -\frac{k_a}{x^6}.$$

Der Ausdruck für B zerfällt dann in zwei Integrale, deren erstes, von Null bis d_0 erstreckt, sich streng berechnen lässt, während das

[1]) Kirkwood und Keyes, Physic. Rev. (2) 37, 832. 1931.

zweite, von d_0 bis ∞ erstreckt, die Reihe der Gleichung (11a) liefert. Doch waren auch diese Näherungen noch zu grob, um die Temperaturabhängigkeit von B wiedergeben zu können — offenbar ist jede Approximation der Potentialkurve durch eine Form mit einer Spitze im Minimum der potentiellen Energie unzulässig —, und so wurde als weitergehende Näherung für das Potential die „klassische" Form

$$\varepsilon = -\frac{k_a}{x^6} + \frac{k_b}{x^n} \; (n > 6) \qquad (19)$$

gewählt. Die Notwendigkeit eines derartigen Ansatzes zeigt, dass das Kraftgesetz in unmittelbarer Molekülnähe in höherem Grad für die VAN DER WAALSsche Anziehung bestimmend ist, als gewöhnlich angenommen wird. Wir müssen von jetzt ab streng voneinander unterscheiden: den Abstand d_0 (Kovolumen b_0), bei dem das Potential gleich Null ist und bis zu dem sich unendlich langsame Gasmoleküle nähern; den grösseren Abstand $d_{\min}$ [Kovolumen $b_{\min}$ nach Gleichung (6)], bei dem das Potential den Minimalwert $-\varepsilon_{\min}$ hat, und der das Eigenvolumen der Moleküle $\frac{b_{\min}}{4}$ im flüssigen Zustand bestimmt; und den Abstand $d_T < d_0 (b_T < b_0)$, bis zu dem sich die Moleküle bei einer Temperatur T im Mittel nahe kommen, und der einem Potential $+2kT$ entspricht[1]). Fig. 1 veranschaulicht die Verhältnisse. Die gestrichelten Kurven entsprechen den Einzelgliedern der Gleichung (19).

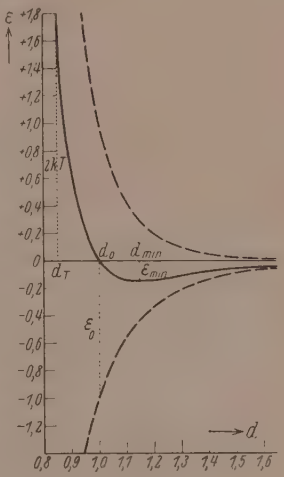


Fig. 1.

Auch Gleichung (19) ist nicht streng. Nach HEITLER und LONDON und SUGIURA (loc. cit.) hat das Abstossungsgesetz die Form $x^n \cdot e^{-kx}$, nach SL. u. K. die Form $k_1 \cdot e^{-k_2 x}$. Es besteht hier also in der Literatur ein gewisser Widerspruch. Da zudem diese Funktionen recht umständlich zu handhaben sind, und da die Durchrechnung des *He* mit der letzteren Abstossungsfunktion durch SL. u. K. und KIRKWOOD und KEYES (loc. cit.) zu einem unvollkommenen Anschluss an die Erfahrung bei den entscheidenden extremen Temperaturen geführt

[1]) Vgl. etwa TOLMAN, Statical Mechanics, S. 269. 1927.

hat — da also der Näherungscharakter auch dieser Funktionen sich sehr bemerkbar macht —, haben wir vorerst den Potenzansatz beibehalten. Es wird sich zeigen, dass er genügt, um zu einem vorzüglichen Anschluss an die Erfahrung zu gelangen. Übrigens ist bemerkenswert, dass der theoretische Ansatz von Sl. u. K. für *He* zu einer sehr ähnlichen Lage des Null- und Minimalpotentials führt wie der Potenzansatz: nach der strengen Gleichung dieser Autoren ist

$$d_0 = 2{\cdot}56,\ d_{\min} = 2{\cdot}93\ \text{Å},$$

nach der empirisch besten Potenzgleichung ist

$$d_0 = 2{\cdot}62,\ d_{\min} = 2{\cdot}94\ \text{Å}.$$

Da die Theorie durch die bisherigen Prüfungen in Verbindung mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände grundsätzlich gesichert erscheint (siehe z. B. Abh. III), ist das eigentliche Ziel der folgenden Rechnung, das Verhältnis der Londonschen und Sl. u. K.-schen Näherung für k_a genauer zu ermitteln, vor allem aber unter Benutzung des bekannten Anziehungsgesetzes die Kurve des Abstossungspotentials zu bestimmen. Für Normalstoffe und assoziierte Stoffe ist das Verfahren geeignet, den auf der Existenz statischer Mehrfachpole beruhenden Anteil der van der Waalsschen Anziehung herauszuschälen. Wir glauben, in einer weiteren Arbeit dazu gelangen zu können, auf diese Weise die sonst kaum zugänglichen hohen Quadrupolmomente der Normalstoffe zu bestimmen.

Eliminiert man in Gleichung (19) k_b durch die Bedingung, dass ε bei d_0 gleich Null ist, und führt das reine Anziehungspotential ε_0 an der Nullstelle des Gesamtpotentials nach Gleichung (9) ein (siehe Fig. 1), so erhält man die Potentialgleichung in reduzierter Form:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = -\left(\frac{d_0}{x}\right)^6 + \left(\frac{d_0}{x}\right)^n = -\frac{1}{\delta^6} + \frac{1}{\delta^n} \tag{20}$$

wo

$$\delta = \frac{d}{d_0} \tag{21}$$

ist und ε_0 und d_0 also die Masseinheiten für Energie und Abstand sind.

Um den Inhalt der Gleichung zu verdeutlichen, berechnen wir mit verschiedenen Abstossungsexponenten in reduziertem Mass Abstand und Potential im Minimum $\left(\vartheta_{\min}\text{ und }\frac{\varepsilon_{\min}}{\varepsilon_0}\right)$, den mittleren Stossabstand (ϑ_T) für verschiedene reduzierte Temperaturen ϑ — also für verschiedene reduzierte Potentiale $+\frac{2kT}{\varepsilon_0} = 2\vartheta$ — und die reduzierten Kovolumina $\frac{b_{\min}}{b_0}$ und $\frac{b_T}{b_0}$.

Tabelle 1. Charakteristische Abstände, Kovolumina und Energien [Gleichung (20) und Fig. 1].

n		9	24	∞
$\frac{d_{\min}}{d_0}$		1·147	1·081	1
$\frac{d_T}{d_0}$	$\vartheta = 0{\cdot}25$	0·9147	0·9800	1
	$\vartheta = 1$	0·8394	0·9510	1
	$\vartheta = 5$	0·7324	0·9021	1
$\frac{b_{\min}}{b_0}$		1·50	1·26	1
$\frac{b_T}{b_0}$	$\vartheta = 0{\cdot}25$	0·761	0·940	1
	$\vartheta = 1$	0·590	0·860	1
	$\vartheta = 5$	0·391	0·732	1
$\frac{\varepsilon_{\min}}{\varepsilon_0}$		0·1482	0·4725	1

Tabelle 1 zeigt, um welche Unterschiede es sich hier handelt. Die gewählten Werte von n und ϑ entsprechen, wie weiter unten zu zeigen ist, den wirklichen Verhältnissen. Man erkennt, dass selbst bei dem hohen Abstossungsexponenten $n = 24$ die Unterschiede zwischen den verschieden definierten b-Werten und erst recht die zwischen ε_0 und $\varepsilon_{\min}$ nicht vernachlässigt werden dürfen. Sogar b_T und b_0 bei tiefer Temperatur sind hier noch merklich verschieden.

Das Integral in der Gleichung (5) für den 2. V.-k. ist für den gewählten Ausdruck von ε nicht streng zu lösen. Den Einfluss der Wahl des Abstossungsexponenten und der charakteristischen b-Werte auf den 2. V.-k. und damit die Bedeutung der unmittelbaren Umgebung des Nullpotentials für unsere Frage kann man auf folgende Weise abschätzen: Man schreibt für das Potential

$$\int_0^d \varepsilon = \varepsilon_b = +\infty\,, \qquad \int_d^\infty \varepsilon = \varepsilon_0\left[-\left(\frac{d_0}{x}\right)^6 + \left(\frac{d_0}{x}\right)^n\right], \tag{22}$$

und variiert den Abstossungsexponenten n und den Grenzabstand d in der näheren Umgebung von d_0. Berechnet man mit Gleichung (5) den diesem Potential entsprechenden 2. V.-k., berücksichtigt nur das erste Glied der Reihenentwicklung und führt anstatt des gewählten d den zugehörigen b-Wert ein, so erhält man für den reduzierten 2. V.-k. $\mathfrak{B}$ an Stelle von Gleichung (11c) die allgemeinere Gleichung

$$\mathfrak{B} = \frac{b}{b_0} - \tau\,\frac{b_0}{b}\left[1 - \frac{3}{n-3}\left(\frac{b_0}{b}\right)^{\frac{n-3}{6}}\right]. \tag{23}$$

Wir können nun feststellen, welchen Einfluss es auf den 2. V.-k. bei verschiedenen reduzierten Temperaturen hat, wenn man n variiert und wenn man die Potentialkurve der Fig. 1 entsprechend Gleichung (22) im Minimum ($\mathfrak{B}_{\min}$), an der Nullstelle ($\mathfrak{B}_0$) oder beim mittleren Stosspotential $+2kT(\mathfrak{B}_T)$ abbricht. Tabelle 2 enthält das Ergebnis. Auch sie stellt die tatsächlich vorkommenden Verhältnisse dar. (Die beiden letzten Reihen werden später erklärt.)

Tabelle 2. Abschätzung des Einflusses von Grenzabstand und Abstossungsexponenten auf den zweiten Virialkoeffizienten nach Gleichung (23) und (24).

ϑ	0·25			1·0			5		
n	9	24	∞	9	24	∞	9	24	∞
$\mathfrak{B}_{\min}$	− 0·28	− 1·80	− 3·00	+ 1·06	+ 0·50	0	+ 1·41	+ 1·11	+ 0·80
$\mathfrak{B}_0$	− 1·00	− 2·43	− „	+ 0·50	+ 0·14	„	+ 0·90	+ 0·83	+ „
$\mathfrak{B}_T$	− 1·04	− 2·53	− „	+ 0·33	+ 0·11	„	+ 0·53	+ 0·71	+ „
$\mathfrak{B}_{f(b,\,T)}$	+ 1·13	− 2·46	− „	+ 0·24	+ 0·06	„	+ 0·45	+ 0·65	+ „
$\mathfrak{B}_{\text{Gl.}(24)}$	− 1·44	− 4·96	− 11·24	+ 0·22	− 0·04	− 0·20	+ „	+ „	+ „

$\mathfrak{B}_{\min}$ ist stets am grössten, $\mathfrak{B}_T$ am kleinsten. Man sieht, welche Fehlerquelle selbst bei dem hohen Abstossungsexponenten $n = 24$ in der Wahl eines nicht adäquaten b-Wertes (etwa des zum Eigenvolumen in der Flüssigkeit gehörenden Wertes $b_{\min}$) beschlossen liegt, und erkennt an dem entscheidenden Einfluss von n die Notwendigkeit der Einführung eines detaillierten Kraftgesetzes (siehe hierzu auch den nächsten Abschnitt).

Methode.

Mit dem Potentialansatz der Gleichung (20) nimmt die Gleichung (5) für den 2.V.-k., wenn wir das Integral bei d_0 in zwei Summanden zerlegen und nach Gleichung (12b) und (13) τ und $\mathfrak{B}$ einführen, die Gestalt an:

$$\mathfrak{B} = 1 - \underbrace{\int_0^1 e^{\tau\left(\frac{1}{\delta^6} - \frac{1}{\delta^n}\right)} d(\delta^3)}_{f(b,T)} + \underbrace{\int_1^\infty \left[1 - e^{\tau\left(\frac{1}{\delta^6} - \frac{1}{\delta^n}\right)}\right] d(\delta^3)}_{f(a,T)} = \qquad (24)$$

$$1 -$$

$$+$$

Das erste Integral $f(b, T)$, das die positiven Potentiale erfasst, können wir als ein Mass für die Temperaturabhängigkeit von b betrachten; das zweite, $f(a, T)$, in dem die negativen Potentiale auftreten, ist dann als Anziehungsglied aufzufassen und entspricht den VAN DER WAALSschen $\frac{a}{b_0 R T}$; doch ist der Schnitt bei d_0 und die Zuordnung der Summanden zu b und a natürlich nicht zwangsläufig. $f(b, T)$ wurde graphisch ermittelt. $f(a, T)$ durch Reihenentwicklung. $f(b, T)$ ist für $n = 9$, 12 und 18 als Funktion von $\log \tau$ in Fig. 2 dargestellt. [Für $n = \infty$ ist $f(b, T) = 0$.] Die Reihen für $f(a, T)$ lauten ähnlich wie in Gleichung (11b):

$$f(a,T) = -\frac{\tau}{k_1} - \frac{\tau^2}{k_2} - \frac{\tau^3}{k_3} - \cdots \qquad (25)$$

Für a_0 gilt dann in Erweiterung der Gleichung (17)

$$a_0 = \frac{b_0 \cdot 82{\cdot}04 \cdot \Theta}{k_1}. \qquad (26)$$

Wie aus Gleichung (23) mit $b = b_0$ hervorgeht, ist der Koeffizient
on τ und a_0 gleich $\frac{1}{k_1} = \frac{n-6}{n-3}$. Die Nenner k_1 der Reihenglieder sind
ür $n = 9$, 12, 18 und ∞ in Tabelle 3 zusammengestellt. In der letzten
palte der Tabelle ist angegeben, bis zu welchem τ-Wert der 2. V.-k.
nit Hilfe der angegebenen Reihenglieder auf etwa $1^0/_{00}$ berechnet

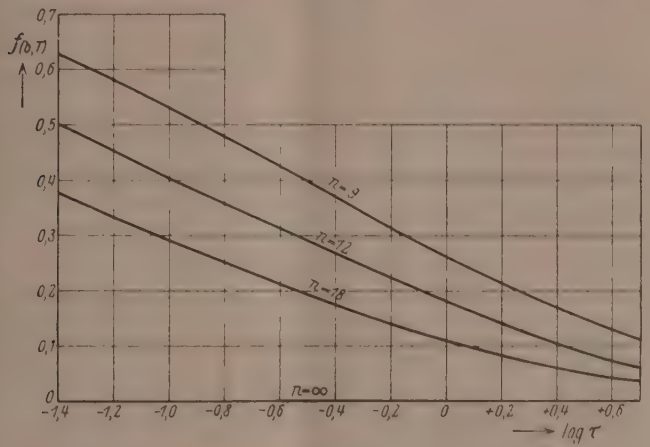


Fig. 2.

erden kann. Die Temperaturabhängigkeit von $\mathfrak{B}$ wird hiernach, wie
s schon in Tabelle 2 zutage trat, im stärksten Grade von n beein-
lusst, und zwar im Sinne einer Zunahme mit wachsendem n.

Wir haben der Tabelle 2 eine Reihe $\mathfrak{B}_{f(b,\,T)}$ hinzugefügt, in der das Anziehungs-
ntegral $f(a,\,T)$ ebenso wie bei den übrigen Zahlen der Tabelle 2 nur mit dem ersten
lied der Reihe berücksichtigt ist, das Abstossungsglied dagegen nicht nach Glei-
hung (23) willkürlich abgebrochen, sondern nach Gleichung (24) bis $x = 0$ graphisch
ntegriert ist. Der Vergleich mit $\mathfrak{B}_T$ zeigt, dass der Fehler, der durch Abbrechen
es Potentials beim mittleren Stossabstand d_T entsteht, durchwegs nur klein ist.
Die letzte Reihe $\mathfrak{B}_{(11,\,(2))}$ schliesslich enthält die genauen Werte von $\mathfrak{B}$ nach Glei-
hung (24). Man sieht durch Vergleich von $\mathfrak{B}_{(11,\,(2))}$ und $\mathfrak{B}_{f(b,\,T)}$, dass nur bei hohem
Abstossungsexponenten und tiefer Temperatur die höheren Reihenglieder ent-
cheidend werden. Tabelle 2 ist geeignet abzuschätzen, ob man zur Lösung einer
estimmten Frage mit Gleichung (11c) auskommt oder Gleichung (23) bzw. (11b)

Tabelle 3. Die Nenner der Reihenglieder von $f(a, T)$. Gleichung (24) und (25).

n	τ	τ^2	τ^3	τ^4	τ^5	τ^6	τ^7	τ^8	τ^9	τ^{10}	(τ 1%)
9	2·0000	60·000	1680·0	55440	$2{\cdot}1622 \cdot 10^6$	$9{\cdot}8022 \cdot 10^7$	$5{\cdot}0793 \cdot 10^9$	$2{\cdot}9655 \cdot 10^{11}$	—	—	15
12	1·5000	26·250	433·13	8446·2	$1{\cdot}9486 \cdot 10^5$	$5{\cdot}2288 \cdot 10^6$	$1{\cdot}6043 \cdot 10^8$	$5{\cdot}5472 \cdot 10^9$	—	—	10
18	1·2500	14·437	155·39	1971·6	29573	$5{\cdot}1569 \cdot 10^5$	$1{\cdot}0281 \cdot 10^7$	$2{\cdot}3094 \cdot 10^8$	$5{\cdot}7763 \cdot 10^9$	$1{\cdot}5925 \cdot 10^{11}$	9
∞	1·0000	6·0000	30·000	168·00	1080·0	7920·0	65520	$6{\cdot}0480 \cdot 10^5$	$6{\cdot}1690 \cdot 10^6$	$6{\cdot}8947 \cdot 10^7$	5

oder (24) heranziehen muss, und ist insofern vielleicht von gewissem praktischem Nutzen.

Die praktische Auswertung der Gleichung (24) erfolgt im Prinzip nun so, dass zunächst für ein bestimmtes n der τ-Wert bestimmt wird, bei dem $\mathfrak{B} = 0$ wird, also die reduzierte reziproke Boyle-Temperatur τ_B (vgl. Tabelle 4, Reihe 1; die Zugehörigkeit einer Grösse zur Potentialkurve mit dem Abstossungsexponenten n kennzeichnen wir durch den Index n). Ist die Boyle-Temperatur T_B bekannt, so folgt daraus nach Gleichung (12b) Θ. Aus Gleichung (14) folgt weiter, wenn ka aus der Theorie bekannt ist, b_0, und nun ist zu prüfen, ob $\mathfrak{B} \cdot b_0$ [Gleichung (13)] bei einer anderen Temperatur mit dem betreffenden empirischen B-Wert übereinstimmt, und ob dann die Temperaturabhängigkeit von B die richtige wird. Schliesslich ist der Abstossungsexponent n bis zur optimalen Anpassung an die Erfahrung zu variieren und der Einfluss der Gleichung (4a) oder (4b) entsprechenden verschiedenen ka-Werte zu untersuchen.

Tabelle 4. Die reziproke reduzierte Boyle-Temperatur und die Änderung der zustandsbestimmenden Grössen eines Gases beim Übergang von $n = 18$ zu anderen n-Werten (siehe Fig. 5).

n	9	12	18	∞
τ_B	1·480	1·162	1·015	0·8542
$\frac{\Theta_n}{\Theta_{18}}$	1·458	1·145	1	0·8414
$\frac{b_{0_n}}{b_{0_{18}}}$	1·281	1·137	1	0·780
$\frac{ka_n}{ka_{18}}$	2·392	1·480	1	0·512

Durch die Beziehung von Θ zur Boyle-Temperatur (τ_B in Tabelle 4) wird klar, welch enorm praktischen Vorteil die neue Reihe gegenüber den

on KEESOM für Quadrupole entwickelten hat: während letztere it 14 Gliedern nur bis herab zur BOYLE-Temperatur genügend kon ergieren, reichen die in Tabelle 3 angegebenen Glieder aus, um den .V.-k. auf $1^0/_{00}$ genau bis herab zu $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ der BOYLE-Temperatur - das ist $^1/_2$ bis $^1/_3$ der kritischen Temperatur — zu berechnen, so ass in ganz anderem Grade als früher überhaupt die Möglichkeit einer rüfung der Theorie gegeben ist.

Durch die Einführung individueller Abstossungsexponenten ist rundsätzlich das Theorem der übereinstimmenden Zustände durch rochen. Der grosse Einfluss von n auf $\mathfrak{B}$, der in den Tabellen 2 und 3 scheint, erweckt nun den Eindruck, als ob ein Unterschied von n ei verschiedenen Stoffen die Übereinstimmung im reduzierten Sy em de facto völlig aufheben müsste. Das ist aber nicht der Fall: ie $\mathfrak{B}$-Kurven sind nämlich mit individuellen b_0- und Θ-Werten redu ert, also nicht vergleichbar. Um zu prüfen, wieweit eine Änderung on n praktisch die Übereinstimmung stört, müssen die Massstäbe ormiert, d. h. ihrerseits auf die Werte umgerechnet werden, die sich ir ein „normales" n bei optimaler Anpassung an die Erfahrung er eben. Als normales n wählen wir $n = 18$ und denken uns die gegebene -Kurve eines bestimmten Gases mit verschiedenen n-Werten be echnet. Wir zeichnen die $\mathfrak{B}$-Kurven für die vier betrachteten n-Werte ls Funktion von τ (siehe die ausgezogenen Kurven I in Fig. 3; der bersicht wegen sind nur die Kurven für $n = 18$ und $n = 9$ in die igur eingetragen). Wir verändern den τ-Massstab der Kurven mit $n \neq 18$ so, dass die BOYLE-Punkte τ_B zusammenfallen. Da T_B eine gebene Grösse ist, geschieht das, indem die individuellen τ_n-Werte it dem Faktor $\frac{\tau_{B18}}{\tau_{Bn}} = \frac{\Theta_{18}}{\Theta_n}$ [Gleichung (12b)] multipliziert werden. er reziproke Wert dieses Faktors ist in Tabelle 4, Reihe 2, angegeben. s entstehen die Kurven II, $\mathfrak{B} = f(\tau', n) = f\left(\frac{\Theta_{18}}{T}, n\right)$ (in Fig. 3 ge richelt), für die gleiche Abszissen gleiche absolute Temperaturen be uten. Es zeigt sich nun, dass das Verhältnis der $\mathfrak{B}$-Werte auf diesen urven II in der weiteren Umgebung des BOYLE-Punktes praktisch nstant ist. Wir verändern den $\mathfrak{B}$-Massstab also zweckmässig so, ass wir die individuellen $\mathfrak{B}_n$-Werte mit dem aus der Zeichnung für die mgebung von T_B ermittelten Faktor $\frac{\mathfrak{B}_{18}}{\mathfrak{B}_n}$ multiplizieren. Um nun aber e verschiedenen $\mathfrak{B}_n$-Kurven II den unreduzierten B-Werten unseres

Gases anzupassen, müssen, da $\mathfrak{B} \cdot b_0 = B$, die zugehörigen b_{0_n}-Werte im umgekehrten Verhältnis der $\mathfrak{B}_n$-Werte stehen, so dass der Faktor $\frac{\mathfrak{B}_{1s}}{\mathfrak{B}_n}$ gleich $\frac{b_{0_n}}{b_{0_{1s}}}$ (Tabelle 4, Reihe 3) wird. Auf diese Weise entstehen die Kurven III, die ein Bild der Funktion

$$\mathfrak{B}' = \frac{B}{b_{0_{1s}}} = f\left(\frac{\Theta_{1s}}{T}, n\right) \qquad (2$$

sind. Das Ordinatenverhältnis $\frac{\mathfrak{B}'_n}{\mathfrak{B}'_{1s}}$ längs dieser Kurven ist nach der vorstehenden Gleichung gleich dem Verhältnis der unreduzierten

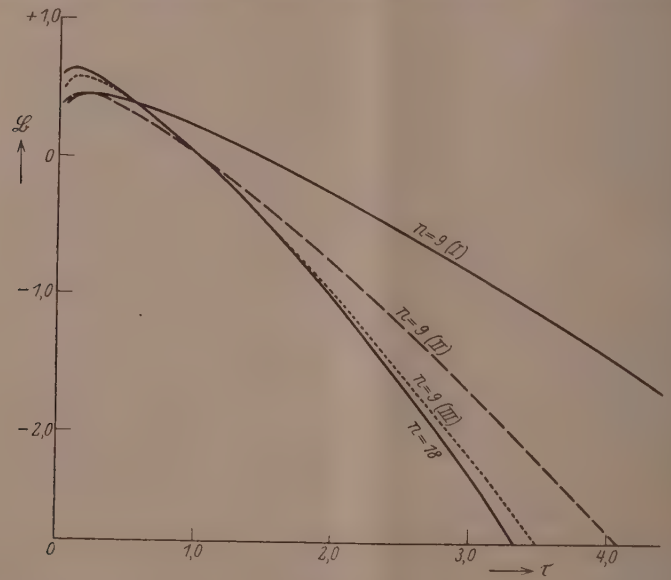


Fig. 3.

B-Werte bei gleichen absoluten Temperaturen, wenn man für jedes n die Gleichung in der Nähe des Boyle-Punktes optimal der Erfahrung anpasst. In diesem Temperaturgebiet sind, wie gesagt, alle $\mathfrak{B}'$-Kurven III zwischen $n = 9$ und ∞ identisch, so dass hier trotz der individuellen n-Werte praktisch das Theorem der übereinstimmenden Zustände voll gewahrt ist.

In weiterem Abstand machen sich jedoch Abweichungen bemerkbar (siehe die punktierte Kurve in Fig. 3). Das Verhältnis $\frac{\mathfrak{B}'_n}{\mathfrak{B}'_{1s}}$ ist

Fig. 4 für $n = 9$, 12 und ∞ als Funktion von τ dargestellt. Diese urven sind der unmittelbare Ausdruck für den Grad der Übereinimmung von Stoffen mit verschiedenen Abstossungsexponenten. Sie esagen, dass bei extremen Temperaturen, hohen und tiefen, die bsolutwerte von B um so grösser sind, je grösser n ist, wie es ich aus Fig. 3 hervorgeht. Die Abweichungen bei hoher Temperatur nden sich in der Tat zwischen *He*, H_2 und der Argongruppe: in bh. II und III ist diese Diskrepanz empirisch festgestellt und begründet worden. Die Abweichungen bei tiefer Temperatur sind bei iesen Gasen mangels Beobachtungsdaten noch nicht hervorgetreten.

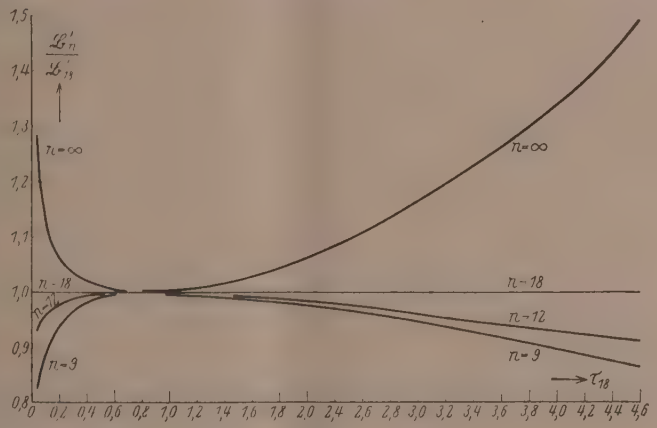


Fig. 4.

Doch sind die Kurven der Fig. 4 ein interessanter Hinweis, dass der ei Normalstoffen beobachtete, besonders steile Abfall von B — oder nders gesagt, die starke Zunahme des VAN DER WAALSschen a — it sinkender Temperatur nicht notwendig oder nicht ausschliesslich uf einen Richteffekt von Mehrfachpolen beruhen muss, sondern auch e einer besonderen Starrheit des Moleküls begründet sein kann.

Wir können nun die Faktoren $\frac{\Theta_n}{\Theta_{18}}$ und $\frac{b_{0_n}}{b_{0_{18}}}$ aus Tabelle 4 als Funktion von n ier bequemer von $100/n$ darstellen (Fig. 5). Nach Gleichung (14) ist

$$\frac{k_{a_n}}{k_{a_{18}}} = \frac{\Theta_n}{\Theta_{18}} \cdot \left(\frac{b_{0_n}}{b_{0_{18}}} \right)^2 ;$$

ich dieser Quotient ist in Tabelle 4 und Fig. 5 eingetragen. Dann geht die wirkche Berechnung der Gleichung (24) für ein bestimmtes Gas so vor sich, dass für

den Normalwert $n=18$ die Kurve $\mathfrak{B}=f(\tau)$ gezeichnet wird und die Θ- und b_0-We auf die beschriebene Art ermittelt werden, letztere so, dass die Übereinstimmu mit der Erfahrung in der Nähe des BOYLE-Punktes gut ist. Dann wird nach Gl chung (14) k_a berechnet. Der Wert wird im allgemeinen, da 18 nicht der richt Abstossungsexponent ist, von dem theoretischen k_a-Wert abweichen. Fig. 5 gi nun das zu einem bestimmten n gehörige Wertetripel k_a, b_0 und Θ an, das den gleich BOYLE-Punkt und identische, der Erfahrung optimal angepasste 2.V.-k. in d näheren Umgebung des BOYLE-Punktes liefert wie unsere Rechnung mit $n=1$ Wir gehen also von $k_{a_{18}}$ zu $k_{a_{\text{theor}}}$ über, indem wir aus Fig. 5 ablesen, welcher n-We

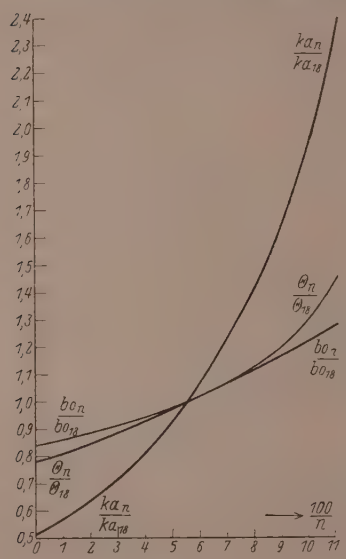


Fig. 5.

zu dem Umrechnungsfaktor $\frac{k_{a_{\text{theor}}}}{k_{a_{18}}}$ gehö und nun aus Fig. 4 durch Interpolation fes stellen, mit welchem Faktor die mitte $n=18$ berechneten B-Werte zu versehe sind, um dem neuen n-Wert zu entsprechen Die Umrechnung der mit $n=18$ bestimmte b_0- und Θ-Werte auf die zu dem neuen gehörigen Beträge geschieht mit den gleich falls aus Fig. 5 abzulesenden Faktoren.

Dieses Verfahren, mit Hilfe de theoretischen k_a-Wertes Abstossungs exponenten und b_0 zu berechnen, läss sich mit grosser Schärfe durchführen Der umgekehrte Weg, k_a empirisch zu ermitteln und mit dem theoretischen Wert zu vergleichen, ist dagegen höchst unsicher: infolge de Übereinstimmung der Kurven vo Fig. 4 im mittleren Temperaturgebiet gestatten die hier gemessenen 2.V.-k. praktisch überhaupt keine k_a-Bestimmung. [illegible] bleibt nach Tabelle 4, wenn man eine Variation vo[illegible]en 9 und ∞ zulässt, für k_a ein Spielraum von d[illegible]7:1. Nur Messwerte bei extremen Temperaturen [illegible]eranziehung von sonstigen Erfahrungen über das [illegible] b_0 und über die Verwandtschaft der Molekül[illegible] das Theorem der übereinstimmenden Zustände) können z[illegible]r weiteren Eingrenzung von k_a und möglicherweise zu einer Entscheidung zwischen den verschiedenen theoretischen Näherungswerten von k_a nach Gleichung (4a) und (4b) führen.

Die Einzelstoffe.

Wir haben nach diesem Verfahren He, H_2, Ne, Ar, N_2, O_2 und ie Normalstoffe an ihrem Vertreter CO_2 (indirekt auch an CH_3Cl) ntersucht, und zwar ausgehend sowohl von den k_a-Werten, die nach leichung (4a) mittels der Dispersionseigenfrequenz V_D bestimmt sind LONDON), als von den mit Gleichung (4b) (SL. u. K.) berechneten. ie ermittelten charakteristischen Grössen: Abstossungsexponent n, heoretischer Koeffizient der Potentialgleichung k_a, charakteristische emperatur Θ und Kovolumen b_0 sind für beide Fälle in Tabelle 5 usammengestellt.

Tabelle 5. Die zustandsbestimmenden Grössen.

		He[1]	H_2	Ne	Ar	N_2	O_2	CO_2[2]
	T_B	26·3	107·39	122·1	410·1	323·1	423·1	
SL. und K. leichung 4b	n	9·00	9·32	13·0	17·35	21·8	15·42	100
	$k_a \cdot 10^{48}$	0·937	7·43	4·91	42·2	51·4	48·7	136·8
	Θ	38·95	167·0	136·9	420	315·1	446·3	611
	$b_0 \cdot 10^5$	124·5	169·0	152·9	255·0	323·6	265·2	379
	$\frac{b_{min}}{4 v_0}$	0·315	0·472	0·718	0·667	0·703	0·809	0·740
Lo. leichung 4a mit V_D	n	9·91	9·00	25·6	23·2	37·6	29·2	∞
	$k_a \cdot 18^{48}$	0·76	8·02	2·93	34·6	38·6	27·2	94·7
	Θ	34·8	174·7	116·4	396·0	295·5	396·2	625
	$b_0 \cdot 10^5$	119·0	171·7	127·4	238·0	299·7	210·4	313
	$\frac{b_{min}}{4 v_0}$	0·293	0·480	0·538	0·597	0·607	0·581	0·565

Die zur Berechnung von k_a benutzten Werte α, V_D und ν sind in Abh. III ngegeben. k_a ist in Volt · cm^6 ausgedrückt, b_0 in dem Masssystem, in dem HOLBORN nd OTTO[3]) ihre Messresultate angegeben haben und das auch zum Vergleich der mpirischen und theoretischen 2. V.-k. in den Tabellen 6 bis 12 benutzt ist: in iesem System ist die Einheit des Druckes 1 m Hg, die Einheit des Volumens las Molvolumen bei 0° C und 1 m Hg. Die BOYLE-Temperatur T_B, als die für nsere Rechnung fundamentale Zustandsgrösse, ist an die Spitze der Tabelle 5 estellt. In den Tabellen 6 bis 12 ist ausser der Differenz $\Delta \cdot 10^5 = (B_{ber} - B_{beob}) \cdot 10^5$

[1]) SL. u. K. (loc. cit.) finden für He mit dem theoretischen Abstossungsgesetz: k_a wie oben, $\Theta = 33{\cdot}9$, $b_0 \cdot 10^5 = 133{\cdot}5$, $\frac{b_{min}}{4 v_0} = 0{\cdot}318$. [2]) BOYLE-Temperatur mit Gleichung (4b) 700°, mit Gleichung (4a) 732° abs. [3]) HOLBORN und OTTO, Z. Physik 33, 1. 1925. 38, 359. 1926.

noch $\frac{\Delta}{b_0} = \Delta\mathfrak{B}$ angegeben, also die Differenz der reduzierten 2. V.-k. $\mathfrak{B}$, die dire
den Fehler in der Summe der Integrale $-f(b, T)+f(a, T)$ nach Gleichung (
darstellt. Die mit Gleichung (4a) und (4b) berechneten Grössen sind durch
Zeichen Lo. und Sl. unterschieden. Das Zahlenmaterial ist grösstenteils schon
Abh. II diskutiert[1]). Neu hinzugekommen sind die Werte für O_2, die für Ne v
65° abwärts und die für H_2 von 20·55° abwärts[2]). Die mit w bezeichnete Reihe d
Beobachtungsdaten von He und H_2 halten wir für die wahrscheinlichste; sie
durch graphischen Ausgleich heterogener Beobachtungsdaten gewonnen (Abh. I

Tabelle 6. Neon.

T	55·6	60·0	65·0	65·1	90·1	123·1	17
$B_{beob} \cdot 10^5$	−189·6	−147·5	−126·8	−123·1	−48·0	+0·6	+3
B_{ber} Sl. $\cdot 10^5$	−173·7	−147·6	−122·9	−122·5	−47·1	+1·0	+3
Δ Sl. $\cdot 10^5$	+15·9	−0·1	+3·9	+0·6	+0·9	+0·4	−
$\frac{\Delta}{b_0}$ Sl.	+0·104	−0·001	+0·025	+0·004	+0·006	+0·003	−
Δ Lo. $\cdot 10^5$	+8·6	−5·2	+0·7	−2·6	+0·6	+0·4	−
$\frac{\Delta}{b_0}$ Lo.	+0·068	−0·041	+0·006	−0·020	+0·005	+0·003	−

T	223·1	273·1	373·1	473·1	573·1	67
$B_{beob} \cdot 10^5$	+53·5	+62·6	+73·0	+78·3	+80·8	+8
B_{ber} Sl. $\cdot 10^5$	+52·9	+62·6	+73·4	+78·6	+81·6	+8
Δ Sl. $\cdot 10^5$	−0·6	0	+0·4	+0·3	+0·8	+
$\frac{\Delta}{b_0}$ Sl.	−0·004	0	+0·003	+0·002	+0·005	+
Δ Lo. $\cdot 10^5$	−0·4	+0·4	+1·5	+2·0	+3·1	+5
$\frac{\Delta}{b_0}$ Lo.	−0·003	+0·003	+0·012	+0·016	+0·024	+0

Wir betrachten zunächst die Argongruppe Ne, Ar, N_2 und O_2. Die Wiedergabe der Beobachtungsdaten ist, mindestens mit einem der theoretischen k_n-Werte, im gesamten Temperaturbereich vorzüglich; ein systematischer Gang ist in den verbleibenden Abweichungen nicht zu erkennen. Bei Argon und N_2 ist eine Entscheidung zwischen Gleichung (4a) und (4b) nicht möglich, wenn auch bei Ar $\frac{\Delta}{b_0}$ nach

[1]) Holborn und Otto, loc. cit. und das Leydener Physikalische Institut.
[2]) O_2 von 273° aufwärts nach Holborn und Otto (loc. cit.), die übrigen nach Landolt-Börnstein (Erg.-Bd. II, S. 46, 50, 51, 55), Leydener Institut.

Tabelle 7. Argon.

T	173·1	223·1	273·1	323·1	373·1	423·1	473·1	573·1	673·1
$B_{beob} \cdot 10^5$	− 378·1	− 222·1	− 129·8	− 64·8	− 25·2	+ 6·8	+ 31·0	+ 65·9	+ 89·9
B_{ber} SL. $\cdot 10^5$	− 377·1	− 215·1	− 124·3	− 64·8	− 23·5	+ 7·8	+ 30·4	+ 63·0	+ 85·1
Δ SL. $\cdot 10^5$	+ 1·0	+ 7·0	+ 5·4	0	+ 1·7	+ 1·0	− 0·6	− 2·9	− 4·8
$\frac{\Delta}{b_0}$ SL.	+ 0·004	+ 0·027	+ 0·021	0	+ 0·007	+ 0·004	− 0·002	− 0·011	− 0·019
Δ LO. $\cdot 10^5$	− 6·8	+ 5·0	+ 5·0	0	+ 1·7	+ 1·0	− 0·6	− 2·9	− 4·8
$\frac{\Delta}{b_0}$ LO.	− 0·029	+ 0·021	+ 0·021	0	+ 0·007	+ 0·004	− 0·003	− 0·012	− 0·020

Tabelle 8. Stickstoff.

T	143·1	173·1	223·1	273·1	323·1	373·1	423·1	473·1	573·1	673·1
$B_{beob} \cdot 10^5$	− 468·6	− 304·6	− 154·9	− 60·7	− 1·5	+ 36·1	+ 67·7	+ 90·1	+ 121·2	+ 138·1
B_{ber} SL. $\cdot 10^5$	− 467·7	− 303·8	− 148·8	− 59·9	0	+ 41·2	+ 71·7	+ 93·9	+ 126·2	+ 147·6
Δ SL. $\cdot 10^5$	+ 0·9	+ 0·8	+ 6·1	+ 0·8	+ 1·5	+ 5·1	+ 3·4	+ 3·8	+ 5·0	+ 9·5
$\frac{\Delta}{b_0}$ SL.	+ 0·003	+ 0·002	+ 0·019	+ 0·002	+ 0·005	+ 0·016	+ 0·011	+ 0·012	+ 0·015	+ 0·029
Δ LO. $\cdot 10^5$	− 2·0	+ 2·5	+ 8·4	+ 2·0	+ 1·5	+ 4·2	+ 1·7	+ 1·5	+ 2·3	+ 6·3
$\frac{\Delta}{b_0}$ LO.	− 0·006	+ 0·008	+ 0·028	+ 0·006	+ 0·005	+ 0·014	+ 0·006	+ 0·005	+ 0·008	+ 0·021

Tabelle 9. Sauerstoff.

T	120·6	127·7	137·8	148·2	159·2	170·6	193·1	233·1	273·1	323·1	373·1
$B_{beob} \cdot 10^5$	− 792·3	− 715·4	− 613·5	− 531·2	− 459·7	− 396·7	− 301·0	− 193·8	− 130·1	− 63·5	− 20·4
B_{ber} Lo. $\cdot 10^5$	− 805·0	− 715·0	− 612·9	− 528·5	− 462·3	− 400·6	− 304·9	− 196·7	− 127·2	− 70·0	− 28·8
Δ Lo. $\cdot 10^5$	−12·7	+ 0·4	+ 0·6	+ 2·7	− 2·5	− 3·9	− 3·9	− 2·9	+ 2·9	− 6·5	− 8·4
$\frac{\Delta}{b_0}$ Lo.	− 0·060	+ 0·002	+ 0·003	+ 0·013	− 0·012	− 0·019	− 0·019	− 0·014	+ 0·014	− 0·031	− 0·040
Δ Sl. $\cdot 10^5$	+ 3·3	+ 8·8	− 3·3	− 6·9	−16·3	−20·8	−19·8	−16·9	− 7·2	− 12·5	− 11·5
$\frac{\Delta}{b_0}$ Sl.	+ 0·012	+ 0·033	− 0·012	− 0·026	− 0·062	− 0·079	− 0·075	− 0·064	− 0·027	− 0·047	− 0·043

Tabelle 10. Kohlendioxyd.

	Umgerechnet aus Messungen an CH_3Cl					Messung an CO_2				
T	176·1	182·2	199·6	214·4	251·0	273	313	353	410	471
$B_{beob} \cdot 10^5$	− 2935	− 2570	− 2071	− 1721	− 1148	− 926	− 671·4	− 498·0	− 340.7	− 226·3
B_{ber} Sl. $\cdot 10^5$	− 2415	− 2230	− 1801	− 1547	− 1093	− 914	− 665	− 502	− 341·3	− 225·4
$\Delta \cdot$ Sl. $\cdot 10^5$	+ 520	+ 325	+ 270	+ 174	+ 55	+ 12	+ 6	− 4	− 0·6	+ 0·9
$\frac{\Delta}{b_0}$ Sl.	+ 1·37	+ 0·86	+ 0·71	+ 0·46	+ 0·14	+ 0·031	+ 0·016	− 0·011	− 0·002	+ 0·002
Δ Lo. $\cdot 10^5$	+ 426	+ 273	+ 241	+ 180	+ 77	+ 34	+ 24·4	+ 12	+ 5·7	+ 0·8
$\frac{\Delta}{b_0}$ Lo.	+ 1·36	+ 0·87	+ 0·77	+ 0·58	+ 0·25	+ 0·109	+ 0·078	+ 0·038	+ 0·018	+ 0·003

tzterer Gleichung etwas kleiner ist. Bei *Ne* liefern beide Formeln
n befriedigendes Ergebnis, die Anpassung der Gleichung (4b) an die
mpirische Kurve ist geradezu vollkommen bis auf den Messwert bei
efster Temperatur. Bei O_2 stimmt Gleichung (4a) entschieden besser.
ie Übereinstimmung ist hier besonders zu betonen, weil die Mes-
ngen zu sehr tiefen reduzierten Temperaturen und folglich grossen
gativen B-Werten reichen und trotzdem der unabgesättigte Cha-
kter der Elektronenhülle sich nicht bemerkbar macht.

Die Daten für CO_2 und CH_3Cl sind der Abh. I entnommen. Da
ie Kurven beider Stoffe, wenn man mit der kritischen Temperatur
nd dem kritischen Volumen reduziert, glatt ineinander übergehen,
ind die 2.V.-k. von CH_3Cl mittels der kritischen Daten auf CO_2
ngerechnet worden. Wir haben auf diese Weise eine für Normal-
toffe repräsentative Kurve über einen weiten Temperaturbereich ge-
onnen, die wir hier mit den $k_{\prime\prime}$-Werten für CO_2 theoretisch berechnet
aben. Bei höherer Temperatur ist die Übereinstimmung mit ka nach
leichung (4b) sehr gut, bei tiefer Temperatur fällt die empirische
urve steiler ab als die theoretische, offenbar infolge der zusätzlichen
uadrupol- und Dipoleffekte. Nach Gleichung (4a) ist dieser Effekt
chon bei höherer Temperatur vorhanden. Im reduzierten Mass $\left(\frac{\Delta}{b_0}\right)$
rreichen die Abweichungen nach Gleichung (4b) erst bei tiefster Tem-
eratur die nach Gleichung (4a) auftretenden. (In absolutem Mass
ind erstere hier sogar grösser.) Da bei Normalstoffen der Boyle-
unkt bei so hoher Temperatur liegt, dass er bisher in keinem Falle
emessen ist, wurde seine Lage so bestimmt, dass die theoretische
-Kurve sich der empirischen optimal anpasste. Während er früher
ür CO_2 auf 770° abs. geschätzt wurde — das ist das 2·55fache der
ritischen Temperatur T_k[1]) —, ergibt er sich nunmehr wohl zuver-
ässiger zu 700° [Gleichung (4b)] bzw. 732° abs. [Gleichung (4a)], also
u 2·3 bis 2·4 T_k. Wir halten die Zahlen nach Gleichung (4b) für
ahrscheinlicher.

Für *He* ist die Übereinstimmung des Näherungswertes für $k_{\prime\prime}$
nach Gleichung (4b) mit dem aus der strengeren Rechnung folgenden
on Sl. u. K. bewiesen, so dass er dem Wert nach Gleichung (4a)
orzuziehen ist. Wir bringen in Tabelle 11 unsere Resultate über *He*
rotz der vorliegenden theoretisch strengeren Rechnung, weil wir zu

[1]) K. Onnes, Enz. d. math. Wiss., Bd. V,1, S. 896. Leduc, Ann. Chim. (8)
41. 1910.

Tabelle

T	14·11	15·1	17·26	20·53	23·30
$B_{beob} \cdot 10^5$ w.	− 85·8	− 71·8	− 49·4	− 25·4	− 10·6
$B_{beob} \cdot 10^5$ H. u. O.	—	—	—	—	—
B_{ber} Sl. $\cdot 10^5$, n = const	− 84·2	− 71·8	− 49·6	− 25·7	− 11·7
Δ Sl. $\cdot 10^5$ w.	+ 1·6	0	− 0·2	− 0·3	− 1·1
Δ Sl. $\cdot 10^5$ H. u. O.	—	—	—	—	—
$\frac{\Delta}{b_0}$ Sl.	+ 0·013	0	− 0·002	− 0·002	− 0·009
n für $f(b, T)$ Sl. w.	9·0	9·0	9·0	9·0	9·0
n für $f(b, T)$ Sl. H. u. O.	—	—	—	—	—
n für $f(b, T)$ Lo. w.	9·9	9·9	9·9	9·9	9·9
n für $f(b, T)$ Lo. H. u. O.	—	—	—	—	—

einer der Erfahrung genau angepassten Potentialkurve gelangen — was von dem Potential nach Sl. u. K. nicht gesagt werden kann — und weil der Vergleich mit der strengeren Potentialkurve Rückschlüsse für die übrigen Gase zulässt, deren Abstossungspotential zur Zeit theoretisch nicht zu fassen ist. Für die tiefen Temperaturen von 14·11° bis etwa 30° abs. ist sowohl nach Gleichung (4a) als nach Gleichung (4b) der Anschluss an die Erfahrung vorzüglich. Die Messungen von Bocks und K. Onnes[1]) zwischen den extrem tiefen Temperaturen 4·21° und 2·57° sind nach Keesom, S. Weber und Nørgaard[2]) unrichtig. Die von den letzteren Autoren geschätzten B-Werte liegen erheblich oberhalb unserer theoretischen Kurven. Es ist daher ein Nullpunktsenergieeffekt durchaus wahrscheinlich, doch ist eine numerische Prüfung der Frage mangels zuverlässiger Beobachtungen leider zur Zeit nicht möglich.

Bei höheren Temperaturen treten Abweichungen auf, die zweifellos darauf beruhen, dass für das extrem „weiche" *He*-Atom der positive Ast der Potentialkurve nicht genügend genau durch den Potenzansatz wiedergegeben wird, sondern entsprechend der theoretischen e-Funktion steiler mit abnehmendem Abstand ansteigt. Ein solcher Kurvenzug lässt sich durch einen mit dem Abstand variablen Abstossungsexponenten beschreiben: für $x > d_0$ behalten wir den Potenzansatz bei, und für $x < d_0$ — also lediglich für positive Potentiale — lassen wir n sich stetig verändern, und zwar derart, dass für nahe d_0 liegende Ab-

[1]) Bocks und Onnes, Comm. Leiden **1924**, 170a. [2]) Keesom, S. Weber und Nørgaard, Comm. Leiden **1929**, 202b.

um.

65·1	90·03	169·8	235·7	323·1	473·1	673·1
+ 56·0	+ 65·2	+ 73.6	+ 73·3	+ 71·3	+ 64·9	+ 54·4
+ 55·1	+ 62·3	+ 69·8	+ 70·0	+ 68·9	+ 64·9	+ 59·5
+ 46·6	+ 52·5	+ 55·8	+ 55·2	+ 53·3	+ 50·7	+ 41·7
— 9·4	— 12·7	— 17·8	— 18·1	— 18·0	— 14·2	— 12·7
— 8·5	— 9·8	— 14·0	— 14·8	— 15·6	— 14·2	— 17·8
—	—	—	—	—	—	—
11·2	12·0	13·0	12·8	12·6	11·5	11·2
10·9	11·1	11·8	11·8	11·9	11·5	12·5
13·0	14·0	15·1	14·8	14·3	12·7	10·7
12·7	12·7	13·4	13·4	13·4	12·7	11·9

ände der im negativen Zweig verwendete Abstossungsexponent gültig leibt und abnehmenden Abständen n-Werte zugeordnet werden, die ngeben, welche Potentialkurve, die bei d_0 mit Null ansetzt, die wahre Kurve an der betreffenden Stelle schneidet. Da nun die Moleküle ich im Mittel bis zu dem Potential $+ 2kT$ nahekommen, werden nit steigender Temperatur höhere Potentiale und kleinere Abstände ür den 2. V.-k. wirksam, und es folgt im Gebiet höherer Temperatur ine scheinbare Temperaturabhängigkeit des Abstossungsexponenten. Entsprechend unserem Ansatz bleibt in Gleichung (24) das Glied (a, T) $(x > d_0)$ hiervon unberührt. Das Glied $f(b, T)$ ist dagegen nur ür tiefe Temperatur mit festem n berechenbar. Für höhere Temperatur verfahren wir so, dass wir die jeweilige Differenz zwischen dem beobachteten B-Wert und $1 + f(a, T)$ bilden und nun denjenigen Abstossungsexponenten bestimmen, mit dem $-f(b, T)$ bei der betreffenden Temperatur gleich dieser Differenz wird. Das Resultat ist ür die beiden Reihen von Beobachtungsdaten in Tabelle 11 unter „n für $f(b, T)$" angegeben. n steigt hier nach Gleichung (4b) von 9 is maximal 13 bzw. 11·9 und nimmt möglicherweise bei höherer Temperatur wieder etwas ab.

Für H_2 liegen die k_n-Werte nach Gleichung (4a) und (4b) nahe beieinander, so dass nur geringe Unterschiede zwischen beiden Reihen bestehen. Im Gebiet nicht allzu tiefer Temperatur ist die Übereinstimmung nach Tabelle 12 sehr gut, bei sehr tiefer Temperatur liegt die theoretische Kurve nach Gleichung (4a) merklich unterhalb der empirischen [Gleichung (4b) würde noch tiefere Werte geben]. Doch st es fraglich, ob bei der hier bestehenden Empfindlichkeit der extrem

Tabelle

T	14·52	16·67	20·55	24·79	31·27	36·55
$B \cdot 10^5$ beob	— 1441	— 1138	— 830	— 636	— 448	— 334
$B \cdot 10^5$ w.	—	—	—	—	—	— 343
B_{ber} Lo. $\cdot 10^5$	—1560	—1230	—869	— 643	— 439	— 338
Δ Lo. $\cdot 10^5$ beob.	— 119	— 92	— 39	— 7	+ 9	— 4
Δ Lo. $\cdot 10^5$ w.	—	—	—	—	—	+ 5
$\frac{\Delta}{b_0}$ Lo. beob.	— 0·693	— 0·536	— 0·227	— 0·041	+ 0·055	— 0·024
$\frac{\Delta}{b_0}$ Lo. w.	—	—	—	—	—	+ 0·029
n für $f(b, T)$ Lo.	9·0	9·0	9·0	9·0	9·0	9·0
n für $f(b, T)$ Sl.	9·3	9·3	9·3	9·3	9·3	9·3

grossen Absolutwerte von B gegen den Abstossungsexponenten hieraus auf Nullpunktsenergie geschlossen werden kann[1]). Bei höherer Temperatur muss für H_2 gleichfalls ein variables n eingeführt werden. Der Gang von n ist sehr ähnlich wie bei He; nach Gleichung (4a) steigt n von 9 bis auf maximal 13·6. Wir glauben, dass diese Ähnlichkeit die Realität unseres Befundes stützt. Für beide Gase ist der Gang von n relativ so gering, dass er durchaus physikalisch möglich erscheint. Rechnungsmässig liegt der Fall bei H_2 insofern etwas anders als beim He, als hier schon bei der BOYLE-Temperatur, die viermal höher als die von He liegt, die Zunahme von n merklich ist. Daher gilt für H_2 nicht der in Tabelle 4 für $n = 9$ angegebene Wert von τ_B. (Dem Θ-Wert des H_2 würde vielmehr bei konstantem n eine BOYLE-Temperatur von 118·2° anstatt 107·4° entsprechen.) Die theoretische Berechnung der B-Kurve bestätigt den schon aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände in Abh. III gezogenen Schluss, dass die Abklingung der Rotation des H_2 sich in der Zustandsgleichung nicht bemerkbar macht.

Vergleich der Ergebnisse.

Nach Tabelle 5 nehmen die Abstossungsexponenten gleichsinnig mit der Zahl der Aussenelektronen der Moleküle zu. Bei gleichen Aussenschalen (Edelgasen) steigt n auch mit der Gesamtzahl der Elek-

[1]) Eine Änderung des Exponenten $n = 9$ in $n = 12$ würde z. B. — bei guter Angleichung der Kurve im Gebiet höherer Temperatur — eine Änderung des B-Wertes der tiefsten Messtemperatur von — 1560 in — 1870 ergeben. Eine leichte Verminderung von n unter den Wert 9 — verbunden mit einer kleinen Heraufsetzung der „rechnungsmässigen BOYLE-Temperatur" (siehe gleich unten) — würde demnach die Übereinstimmung wesentlich verbessern.

sserstoff.

65·1	90·1	123·1	173·1	223·1	273·1	323·1	373·1	473·1
−107·7	−32·5	+17·3	+53·7	+71·0	+82·1	+89·0	+91·4	+92·2
—	—	—	—	—	—	—	—	—
−109·6	−40·0	+ 5·0	+37·0	+53·0	+61·7	+67·1	+70·9	+74·5
−1·9	− 7·5	−12·3	−16·7	−18·0	−20·4	−21·9	−20·5	−17·7
—	—	—	—	—	—	—	—	—
−0·011	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
9·0	10·4	12·0	13·0	13·0	13·5	13·6	13·0	12·0
9·3	11·2	12·7	13·8	13·9	14·6	14·8	13·8	12·7

ronen. Der Gang ist also der gleiche, wie er für die hier betrachteten toffe in der kritischen Temperatur und der VAN DER WAALSschen nziehung überhaupt erscheint und nach dem Theorem der übereinimmenden Zustände zu erwarten ist. Für die zweielektronigen Moleüle He und H_2 ist n etwa gleich 9 und steigt für grössere Molekülähe bis etwa 13. Die Reihe der mit Gleichung (4b) folgenden n-Werte eichnet sich durch einen kontinuierlichen Gang aus, der nur bei O_2 durchbrochen wird — im Einklang mit der geringen numerischen Übereinstimmung, die mit Gleichung (4b) in Tabelle 9 erzielt wurde. Bis zu Ar und N_2 ist n auf 17·4 bzw. 22 gestiegen, um dann beim Übergang zu der Gruppe der Normalstoffe auf etwa 100 zu springen. Der eringe Wert $n = 13$ für Ne entspricht nicht ganz der empirischen Zugehörigkeit zur Ar-Gruppe.

Nach Gleichung (4a) ergeben sich von Ne bis CO_2 durchweg öhere Abstossungsexponenten. Doch ist der Gang von n weniger berzeugend als nach Gleichung (4b). Vor allem ist der Sprung von H_2 zu Ne auffallend, und ist der für CO_2 resultierende Wert $n > 200$ wir schreiben dafür „∞“) unbefriedigend. O_2 fügt sich dagegen dieser eihe besser ein. Unter Berücksichtigung der erzielten numerischen Übereinstimmung lesen wir aus der Reihe der n-Werte, dass im allemeinen die SLATERsche Näherung zutrifft, dass aber für O_2 und ielleicht auch für Ne die wahrscheinlichsten Werte in Richtung zu er LONDONschen Näherung abweichen. Für Gleichung (4b) spricht uch, dass sie, wie gesagt, durch strengere Rechnung am He theoreisch gesichert ist und folglich wohl für alle Edelgase vorzuziehen ist. Die Korrespondenz von N_2 und Ar (im weiteren Sinne auch von CO_2)

erzwingt dann aber ähnliche Abstossungsexponenten, also Gültigkeit der Gleichung (4b) auch für N_2 (und CO_2). Die stärkere Temperaturabhängigkeit von B bei CO_2 ist dann im Gebiet höherer Temperatur entsprechend der Übereinstimmung in Tabelle 10 nicht durch eine zusätzliche Anziehung, sondern durch ein extrem steiles Abstossungspotential zu deuten, und erst bei tiefer Temperatur, wo die Korrespondenz zur Argongruppe ganz verschwindet, kommt der Richteffekt ins Spiel. Der ungesättigte Charakter von O_2 ist durch den Vergleich der Temperaturabhängigkeit von B mit der Theorie ebensowenig zu bemerken, wie durch Vergleich mit den anderen Gliedern der Argongruppe, doch ist er vielleicht als Ursache für das Versagen der Näherungsgleichung (4b), die k_a lediglich aus n und α aufbaut, anzusprechen. Die Unterschiedlichkeit der Abstossungspotentiale ist, wie schon in Abh. II geschlossen wurde, die Ursache für das Versagen des Theorems der übereinstimmenden Zustände bei sehr hoher Temperatur. (Das aus dem gleichen Grunde theoretisch zu erwartende Versagen des Theorems bei extrem tiefen Temperaturen ist mangels Beobachtungsdaten nicht festzustellen.)

Der Gang der übrigen in Tabelle 5 angegebenen Grössen ist in grossen Zügen derselbe wie der von n, steigend von einfacheren zu komplizierteren Molekülen, wie es für das Kovolumen b_0 und nach Gleichung (4b) auch für die Konstante k_a der Potentialformel ohne weiteres verständlich ist. Da k_a weit stärker zu komplizierteren Molekülen hin steigt als d_0, nimmt auch der Absolutwert ε_0 des reinen Anziehungspotentials an der Nullstelle des Gesamtpotentials [Gleichung (9)] und die dieser Grösse proportionale charakteristische Temperatur Θ [Gleichung (10)] im gleichen Sinne zu. Für die drei letztgenannten Konstanten spielt neben der Zahl der Aussen- und Gesamtelektronen, die die Grösse n zu bestimmen scheinen, auch die Zahl der ein Molekül aufbauenden Atome als solche, also die Aufteilung der Kernladung, eine gewisse Rolle: während für *He* und H_2 die Abstossungsexponenten praktisch gleich sind, fallen die übrigen Daten von H_2 stark aus der Reihe und liegen zwischen denen von *Ne* und *Ar* — auch in den kritischen Daten, die den Konstanten in Tabelle 5 im allgemeinen grob parallel laufen, liegen ja H_2 und *Ne* nahe. Die Zerteilung der Kernladung bewirkt eben hier eine Lockerung der Elektronenbindung, die sich in einer starken Erhöhung der Polarisierbarkeit und einer geringeren Vergrösserung des Abstands d_0, also auch einer Heraufsetzung von Θ äussert. Leider sind die Zustandsdaten

on CH_4 nicht genügend bekannt, um zu prüfen, ob hier der Abossungsexponent dem Atom von gleicher Elektronenzahl, *Ne*, ähnch ist oder gleich den übrigen Konstanten des CH_4 (vgl. Abh. III nd die kritischen Daten in Abh. II) „jenseits" N_2 liegt. Die Verchiedenheit des Abstossungsexponenten bei den Einzelstoffen besagt etürlich, dass Moleküle mit gleicher reduzierter Relativenergie, wie e im Mittel bei gleichen reduzierten Temperaturen vorhanden sind, ch bis auf einen um so kleineren reduzierten Abstand δ_T nahekommen, e kleiner n ist. Da wir nun gesehen haben, dass Θ im allgemeinen it n gleichsinnig wächst, treten die Unterschiede in dem „Weicheitsgrade" der Moleküle $\left(\text{also etwa der Grösse } \frac{1}{n}\right)$ noch schärfer eraus, wenn wir ihr Verhalten gegen Moleküle von gleicher absoluter nergie, also bei gleichen absoluten Temperaturen miteinander verleichen.

Kontrolle.

Für die gewonnenen Resultate ist eine unabhängige Prüfung öglich: wir berechnen aus b_0 und dem Potenzansatz das Kovolumen $_{\min}$, das dem Abstand $d_{\min}$ zweier Moleküle im Minimum der potenellen Energie nach Gleichung (6) entspricht. Dann ist $\frac{b_{\min}}{4}$ das Eigenolumen im flüssigen Zustand beim absoluten Nullpunkt und dem ruck Null. Nennen wir das gesamte Nullpunktsvolumen der Flüssigeit, wie es mittels der Cailletet-Mathiasschen Linie bestimmt ist, $_0$, so ist $\frac{b_{\min}}{4 v_0}$ die „Packung" des Nullpunktsvolumens. Diese Grösse arf den Wert 0·740 der dichtesten Kugelpackung nicht überschreiten nd muss in vernünftigem Gang von den schwereren Molekülen abehmen bis zu H_2 und *He*, bei denen die Nullpunktsenergie eine ockerung bewirkt (Abb. II und III). Tabelle 5 zeigt, dass diese orderungen ausgezeichnet erfüllt sind, wenn wir die gleiche Auslese wischen den mit Gleichung (4a) und (4b) berechneten Daten treffen, ie bereits durch den Grad der Übereinstimmung in den Tabellen 6 is 12 und den Gang des Abstossungsexponenten nahegelegt war: im llgemeinen sind die mit Gleichung (4b) erhaltenen Werte vorzuiehen; nur für O_2 wird die mit dieser Gleichung resultierende Packung ichter als die dichteste Kugelpackung (!), mit Gleichung (4a) wiederum ird sie unwahrscheinlich klein, so dass auch hier ein nach der letzteren ahl liegender Mittelwert sich als der wahrscheinlichste herausstellt.

Wenn man wie oben aus Analogie zu *He* die Richtigkeit der Gleichung (4b) auch für *Ar* voraussetzt, folgt aus der Forderung, das die Packung sich entsprechend der empirischen Ähnlichkeit der Stoff ändert, hier mit besonderer Schärfe die Gültigkeit dieser Näherung auch für N_2 und CO_2, während *Ne* ebenso wie in der Reihe der Abstossungsexponenten ein wenig herausfällt. Das Nullpunktsvolumen von *He* ist danach 2·33mal grösser als der dichtesten Kugelpackung entspräche, das Volumen des H_2 1·56mal grösser. Die strenge Rechnung von Sl. u. K. über *He* gibt, wie erwähnt, praktisch das gleiche Resultat wie unsere der Erfahrung genau angepasste Rechnung.

Mittelwerte.

In Tabelle 13 haben wir die nach der vorliegenden Prüfung wahrscheinlichsten Zahlen für die in Tabelle 5 enthaltenen Grössen und einige weitere aus ihnen folgende Moleküldaten zusammengestellt. (Die Angabe über die n-Werte von *He* und H_2 ist durch die Reihen „n für $f(b, T)$ Sl." in Tabelle 11 und „n für $f(b, T)$ Lo." in Tabelle 12 zu ergänzen.) b_0 ist in der üblichen Einheit cm^3/Mol angegeben. Wir bringen den temperaturunabhängigen Anteil des van der Waals-schen a nach Gleichung (26) in At $(cm^3$ pro Mol$)^2$ und noch einmal die recht gut dazu stimmenden, aus den kritischen Daten berechneten a- und b-Werte (Tabelle der Abh. III), wenn auch ein Vergleich mit

Tabelle 13. Mittelwerte charakteristischer Moleküldaten.

	He							
	Sl. u. K. theor.	Gl. 4b	H_2	*Ne*	*Ar*	N_2	O_2	CO_2
n	—	9·0	9·0	16	17	22	21	100
$k_a \cdot 10^{48}$	0·937	0·937	8·0	4·0	42	51	37	137
Θ	33·9	39·0	175	128	420	315	416	611
b_0, cm^3/Mol	22·8	21·2	29	24	44	55	41	65
b_0, krit. korr.	—	24	27	23	43	53	43	57
$a_0 \cdot 10^{-4}$, At cm^3 Mol^2	—	3·4	21	19·5	118	120	117	318
$a \cdot 10^{-4}$ krit.	—	3·4	24	21	134	135	136	363
d_0, Å	2·62	2·56	2·84	2·7	3·25	3·5	3·2	3·7
d_{min}, Å	2·94	2·93	3·24	2·9	3·6	3·8	3·5	3·8
$\frac{b_{min}}{4 v_0}$	0·318	0·315	0·48	0·65	0·67	0·70	0·70	0·74
$\varepsilon_0 \cdot N$, cal	67·3	77·3	350	250	830	625	830	1210
$\varepsilon_{min} \cdot N$, cal	18·2	11·4	51	88	310	280	360	950

iesen Ungefährzahlen den Ergebnissen unserer exakten Prüfung ichts Neues hinzufügen kann. Weiter sind die Abstände d_0 (Poten- al Null) und $d_{\min}$ (Minimum des Potentials) angegeben, dann die in l/Mol umgerechnete Energie ε_0 [Gleichung (9)] — also die hypothetiche Dissoziationsenergie eines „VAN DER WAALSschen Moleküls" o. II) im Falle eines unendlich grossen Abstossungspotentials und nes konstanten b-Wertes von der in Reihe 4 angegebenen Grösse — nd schliesslich in gleicher Einheit das Potential an der Stelle des inimums $\varepsilon_{\min}$, also die „wahre" Dissoziationsenergie. Der Unterhied zwischen unserem und dem nach der theoretischen Rechnung on SL. u. K. resultierenden Wert für $\varepsilon_{\min}$ ist beträchtlich; doch spricht er Vergleich mit dem Experiment für einen Wert, der dem mit dem otenzansatz berechneten näher liegt.

Die hier ermittelten charakteristischen Molekülabstände d_0 und $_{\min}$ und die nach Gleichung (20) leicht zu berechnenden Stossstände d_T (siehe auch Tabelle 1) scheinen uns ihrer Herleitung und upirischen Bestätigung nach physikalisch definierter zu sein, als das ewöhnlich von Moleküldurchmessern gesagt werden kann. Zu benen ist auch, dass die Abstossungsexponenten nicht wie im Falle es Argons bei SIMON und KIPPERT[1]) aus der zweiten Ableitung des otentials an der Stelle $d_{\min}$, sondern quasi aus einer höheren Potenalfläche $\int \varepsilon x^2 dx$ berechnet sind, die sich vom Unendlichen bis etwa dem Abstande d_T erstreckt (der natürlich stets wesentlich kleiner s $d_{\min}$ ist). Durch unsere Prüfung bei variabler Temperatur wird e Potentialkurve schrittweise bis in immer grössere Molekülnähe getastet und der hier berechnete Exponent beschreibt die Kurve so im Gegensatz zu der erwähnten Analyse einer Einzelstelle über n breites Bereich links und rechts dieser Stelle. Es ist daher eine merkenswerte Bestätigung des von uns angenommenen Potentialrlaufs, dass aus der Arbeit von SIMON und KIPPERT, wenn man den nziehungsexponenten $m = 6$ setzt, für Argon $n = 18$ folgt, während leichung (4b) $n = 17{\cdot}4$ liefert. Allerdings ist das Produkt $m \cdot n$ nach nserer Rechnung gleich 104 gegen den nach SIMON und v. SIMSON[2]) is der BORN-MADELUNGschen Gittertheorie folgenden Betrag 135. och ist dieser Fehler in dem theoretischen Ausdruck für das hier assgebende Produkt aus Kompressibilität und Gitterenergie wohl

[1]) SIMON und KIPPERT, Z. physikal. Ch. **135**, 113. 1928. [2]) SIMON und SIMSON, Z. Physik **25**, 160. 1924.

zulässig. Näher soll in einer folgenden Arbeit auf den festen und flüssigen Zustand eingegangen werden.

Zusammenfassung.

Eine quantitative Wiedergabe der empirischen Zustandsgleichung der Gase durch die Londonsche Theorie der van der Waalsschen Anziehungskraft ist nur möglich, wenn man Abstossungskräfte als stetige Funktion des Abstands einführt. Theoretisch ist die Abstossung bisher nur von Slater und Kirkwood für *He* berechnet worden, doch ohne zu einem vollständigen Anschluss an die Erfahrung zu gelangen. Wir wählen der Einfachheit halber einen Potenzansatz auch für die Abstossung und gelangen so zu einer sehr guten Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Mit den Formeln der neuen Theorie können die 2.V.-k. leicht bis herab zu den tiefsten Messtemperaturen berechnet werden, während die seinerzeit von Keesom entwickelten Gleichungen schon im Boyle-Punkt sehr schlecht konvergierten.

Trotz der von Stoff zu Stoff wechselnden Abstossungsexponenten bleibt das Theorem der übereinstimmenden Zustände der Erfahrung entsprechend für mittlere Temperaturen gewahrt. Nur bei extremen Temperaturen liefert die Theorie individuelle Abweichungen, die bei hohen Temperaturen auch beobachtet, bei tiefen mangels Messdaten bisher weniger bemerkt sind. Infolge dieser Übereinstimmung und der Verbundenheit des Abstossungsexponenten mit den übrigen zustandsbestimmenden Grössen ist es schwierig, diese aus der empirischen Zustandsgleichung festzulegen. Dagegen ergeben sich alle Molekülkonstanten aus den Messdaten mit grosser Schärfe, wenn die Konstante $k_{\prime\prime}$ des Anziehungspotentials theoretisch bekannt ist. Zur Zeit bestehen für ka zwei Näherungsgleichungen nach London und nach Slater und Kirkwood, von denen die letztere im allgemeinen die richtigere ist. Eine strengere Berechnung von ka erforderte nach London die genaue Kenntnis der Dispersionskurve bei kurzen Wellen.

Im allgemeinen erweist sich der Abstossungsexponent im ganzen Messbereich als konstant. Er steigt von einfacheren zu komplizierteren Molekülen und ist für die empirisch nahe verwandten Stoffe der Argongruppe ähnlich. Nur bei *He* und H_2, bei denen der Abstossungsexponent am kleinsten ist, nimmt er mit steigender Temperatur zu. Das bedeutet physikalisch, dass die Abstossung bei tieferem Eindringen der Moleküle in ihre Sphären entsprechend der quantenmechanischen

:eorie hier merklich steiler ansteigt als dem Potenzansatz entspricht. ›ch ist die Lage der Nullstelle und des Minimums des Potentials im *He* nach unserem und dem strengeren Ansatz sehr nahe gleich, fortiori ist das für die übrigen Moleküle anzunehmen, bei denen Einflusszone des Abstossungsgliedes prozentisch schmäler ist.

Für diese Moleküle wird unser Ansatz auch dadurch bestätigt, s im Falle des *Ar* der Abstossungsexponent, den wir hier aus einem egralen Effekt ermittelt haben, praktisch identisch ist mit dem, n SIMON und KIPPERT für festes *Ar* aus dem zweiten Differential- otienten des Potentials an der Stelle des Minimums gefunden haben.

Eine weitere Bestätigung der hier ermittelten Moleküldaten liefert aus der Lage des Minimums der potentiellen Energie resultierende :kungsdichte des Nullpunktsvolumens der Flüssigkeit: Diese nähert h, wie zu erwarten, bei schwereren Molekülen der dichtesten Kugel- ckung und ist bei *He* und H_2 erheblich lockerer, weil hier die Null- nktsenergie gegenüber der VAN DER WAALSschen Anziehung am rksten hervortritt.

Bei der Berechnung der 2.V.-k. von *He* und H_2 erwies sich ent- rechend unserer theoretischen Auffassung die Einführung der Null- nktsenergie als unnötig, nur in den Daten des H_2 bei den tiefsten esstemperaturen ist sie vielleicht wirksam.

Die Abklingung der Rotation des H_2 macht sich in der Zustands- ichung nicht bemerkbar. Der ungesättigte Charakter des O_2 tritt reduzierten Masssystem nicht hervor, eher in einer Abweichung der ıpirisch wahrscheinlichsten Absolutdaten von den aus der Nähe- ıngsgleichung von SLATER und KIRKWOOD folgenden. Bei CO_2 und ı anderen Normalstoffen beruht der steilere Gang des 2.V.-k. zum il auf der besonderen Starrheit der mit vielen Elektronen besetzten ıssenschalen. Erst unterhalb der kritischen Temperatur tritt bei ser Stoffklasse der Quadrupol- oder Dipolrichteffekt hervor. Der OYLE-Punkt liegt bei Normalstoffen wahrscheinlich beim 2·3fachen r kritischen Temperatur.

Aus der gefundenen Potentialkurve lässt sich die Dissoziations- ergie der „VAN DER WAALSschen Moleküle", d. h. der binären An- gerungsprodukte aus gleichen Molekülen leicht berechnen. Die Fol- rungen für den flüssigen und festen Zustand sollen in einer weiteren beit gezogen werden.

Röntgenanalyse der Kupfer—Silicium-Legierungen.

Von

Sven Arrhenius und A. Westgren.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 31.)

Es wird über eine Röntgenanalyse des *Cu—Si*-Systems berichtet, die hauptsächlich als ein Glied einer Reihe von Untersuchungen über Strukturanalogie intermetallischer Phasen zu betrachten ist. Aus den Röntgenogrammen hat sich ergeben, dass wenigstens fünf intermediäre Kristallarten in diesem System auftreten, von denen drei bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind. Für jede derselben konnte der Strukturtypus, wenigstens in seinen allgemeinen Zügen, festgestellt werden, wodurch sich ihre Verwandtschaft mit anderen Legierungsphasen ergeben hat. Es wird auch das durchschnittliche Volumen pro Atom für die *Cu—Si*-Legierungen ermittelt und ein Vergleich desselben mit der entsprechenden Grösse der *Fe—Si*-Legierungen angestellt.

Frühere Untersuchungen. Zweck der Röntgenanalyse.

E. Rudolfi[1]) dürfte der erste sein, der die Kupfer—Silicium-Legierungen metallographisch untersucht hat. Das von ihm angegebene Gleichgewichtsdiagramm ist dann in neuerer Zeit von A. Sanfourche[2]), M. G. Corson[3]), K. Matuyama[4]) und C. S. Smith[5]) nachgeprüft worden. Die Ergebnisse dieser Forscher stimmen aber nicht einmal betreffs der Zahl der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen intermediären Phasen überein. Alle haben sie freilich eine Phase gefunden, deren Zusammensetzung Cu_5Si oder, nach Rudolfi und Sanfourche, $Cu_{19}Si_4$ entspricht, und mit Ausnahme von Corson haben sie auch die Existenz einer anderen bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Kristallart festgestellt, die als Cu_3Si oder, von Sanfourche als $Cu_{13}Si_4$ bezeichnet worden ist. Der letztere Forscher allein hat ausserdem zwischen diesen beiden intermediären Phasen noch eine dritte gefunden, die seiner Meinung nach bei 8·65 % *Si* homogen sein sollte. Betreffs der Gleichgewichtsverhältnisse bei höherer Temperatur gehen die Ansichten noch mehr auseinander.

[1]) E. Rudolfi, Z. anorg. Ch. **53**, 216. 1907. [2]) A. Sanfourche, Rev. Métallurgie **46**, 246. 1919. [3]) M. G. Corson, Pr. Am. Inst. Min. Met. Eng., Inst. Metals Division **1927**, 435. [4]) K. Matuyama, Sci. Rep. Tôhoku **17**, I, 665. 1928. [5]) C. S. Smith, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., Inst. Metals Division **1929**, 414.

Obwohl das Konstitutionsproblem der Kupfer—Silicium-Legierungen also vielfach und mit Hilfe verschiedener metallographischer Forschungsmittel in Angriff genommen worden ist, sind die Ergebnisse doch offenbar so widersprechend, dass die Heranziehung einer neuen Methode in diesem Falle als besonders begründet erscheint. Es ist dies auch einer der Gründe, warum wir das Kupfer—Silicium-System einer Röntgenanalyse unterzogen haben.

Auf Grund derselben allein hätten wir freilich ein Zustandsschaubild des fraglichen Systems nicht aufstellen können. Unsere Ergebnisse haben sich aber als so weitgebend mit denen von SMITH

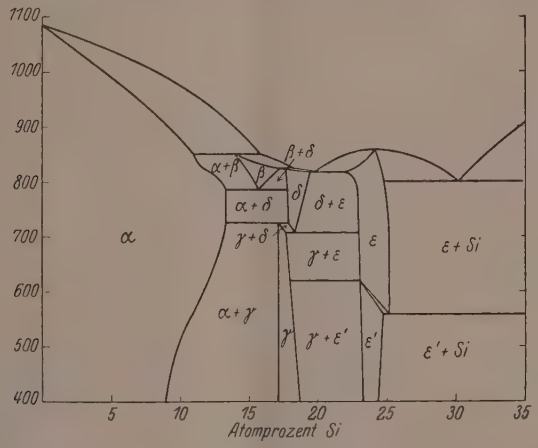


Fig. 1. Zustandsschaubild des Kupfer—Silicium-Systems nach C. S. SMITH.

übereinstimmend erwiesen, dass sein Diagramm (Fig. 1) in den meisten Einsichten unzweifelhaft als richtig anzusehen ist. Nur in einigen Punkten haben wir Abweichungen davon feststellen können, die uns zu einer Vervollständigung desselben veranlasst haben. Unsere Untersuchung hat also tatsächlich zu einem etwas abgeänderten Zustandsschaubild der Kupfer—Silicium-Legierungen geführt.

Unser Ziel war indessen eigentlich nicht in erster Linie, das Gleichgewichtsdiagramm genau festzustellen, sondern vielmehr die Zahl und die Natur der im System vorkommenden Phasen kennenzulernen. Die folgende Arbeit ist hauptsächlich als ein Glied der in diesem Institut seit einigen Jahren betriebenen Untersuchungen über

die Strukturanalogien intermetallischer Phasen anzusehen. Viele d intermediären Kristallarten des *Cu—Si*-Systems haben sich auch tat sächlich als mit anderen Legierungsphasen strukturell analog erwiese

Experimentelles.

Die Legierungen wurden aus Elektrolytkupfer und Silicium vo Kahlbaum hergestellt, welch letzteres als hauptsächliche Verunreini gung nur 0·15 % Aluminium enthielt. Die Komponenten wurden i Porzellantiegeln unter Verwendung eines Vakuumofens mit Kohle rohrerhitzung zusammengeschmolzen. Die Gleichförmigkeit der Zu sammensetzung wurde mikroskopisch nachgeprüft. Wenn eine Legie rung sich als ungleichförmig erwies, wurde die Schmelze nach Um kehrung derselben umgeschmolzen.

Die Legierungen wurden sowohl betreffs Kupfer wie Silicium analysiert.

Die Röntgenanalyse wurde nur mittels der Pulvermethode aus geführt, wobei drei von Phragmén konstruierte Fokusierungskamera zur Verwendung kamen. Die Strahlung wurde in sämtlichen Versuche mittels einer Eisenantikathode erzeugt und enthielt also die folgende Wellenlängen: $\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}932$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}936$ Å, $\lambda_{\beta} = 1{\cdot}753$ Å.

Von jedem der durch Feilen oder Zerreiben hergestellten feine Legierungspulver wurde ein Teil in ein evakuiertes und zugeschmol zenes Quarzrohr eingeschlossen und von einer Temperatur dicht unte dem Schmelzpunkt in Wasser abgeschreckt, während ein anderer Teil, in ein evakuiertes Glasrohr eingeschmolzen, bei etwa 550° rekristalli siert wurde.

Übersicht über die Ergebnisse der Röntgenanalyse.

In Fig. 2 sind einige Photogramme der bei 550° rekristallisierten und in Fig. 3 einige der bei 800° abgeschreckten Legierungen zusammengestellt. Innerhalb beider Reihen lösen die verschiedenen Interferenzbilder sich sukzessiv ab, ein Zeichen, dass weitere als die denselben entsprechenden Phasen im System kaum vorhanden sind. Die intermediären Kristallarten ergeben sich demgemäss insgesamt zu fünf. Von denselben sind zwei, β und δ, nur bei höherer und zwei, γ und ε, nur bei niedriger Temperatur stabil, während die fünfte, η, sowohl in den abgeschreckten wie in den bei 550° rekristallisierten Legierungen vorkommt.

g. 2. Pulverphotogramme von bei 550° geglühten Kupfer—Silicium-Legierungen. *Fe—K*-Strahlung.

Leider ist es in diesem Falle, wie sonst meistens[1]), nicht möglich aus der Veränderung der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung die Ausdehnung der Homogenitätsgebiete der Phasen festzustellen. Das Siliciumatom hat sich freilich als ein klein wenig grösser als das des Kupfers herausgestellt; der Unterschied ist aber so gering, dass die Veränderung der Siliciumkonzentration einer Kupfer—Silicium

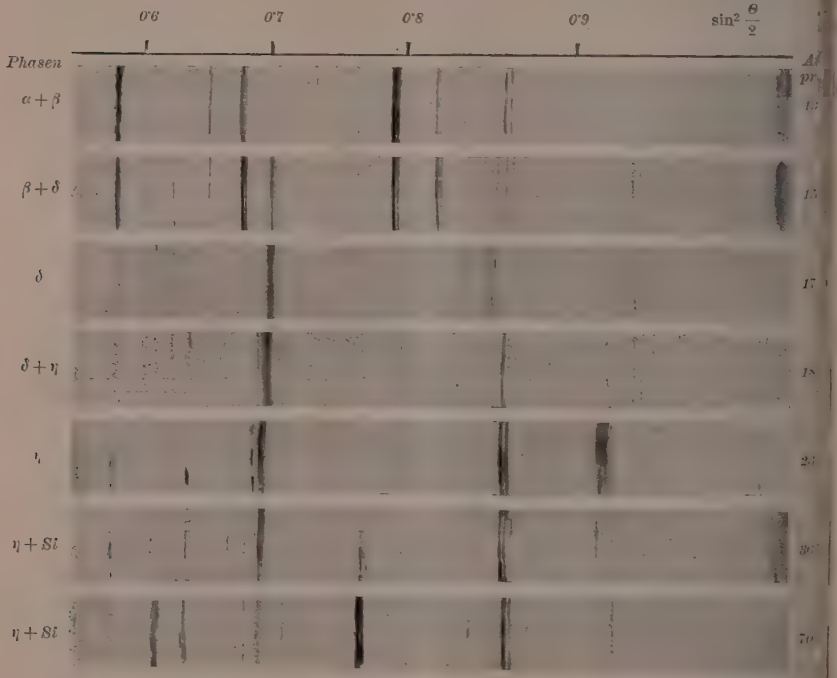


Fig. 3. Pulverphotogramme von bei 800° abgeschreckten Kupfer—Silicium-Legierungen. *Fe—K*-Strahlung.

Phase verhältnismässig gross sein muss, um sich in einer Verschiebung der Interferenzlinien zu erkennen zu geben. Wie aus der Fig. 2 ersichtlich, tritt eine derartige Verschiebung der Linien nur in den Photogrammen der α-Phase vor. Sie entspricht einer Vergrösserung des Gitterparameters der α-Phase von 3·608 auf 3·615 Å. Wenn die Sättigungsgrenze dieser Phase nach dem Befund früherer Forscher

[1]) Vgl. A. Westgren, Z. Metallk. 22, 368. 1930.

i etwa 10 Atomproz. *Si* angenommen wird, kann man betreffs der anderen Phasen, in deren Photogrammen keine Linienverschiebung wahrgenommen werden kann, nur die Vermutung aussprechen, dass ihre Homogenitätsgebiete eine Ausdehnung haben, die geringer als 1 Atomproz. *Si* ist. Aus den Photogrammreihen ergibt sich, dass die Phasen β und δ um etwa 14·5 bzw. 18 Atomproz. *Si* und die bei niedriger Temperatur stabilen, γ, ε und η, um etwa 17, 21 bzw. 25 Atomproz. *Si* homogen sind.

In einigen Punkten weichen diese Ergebnisse von Smiths Zustandsschaubild (Fig. 1) ab. Erstens hat Smith offenbar die Phase,

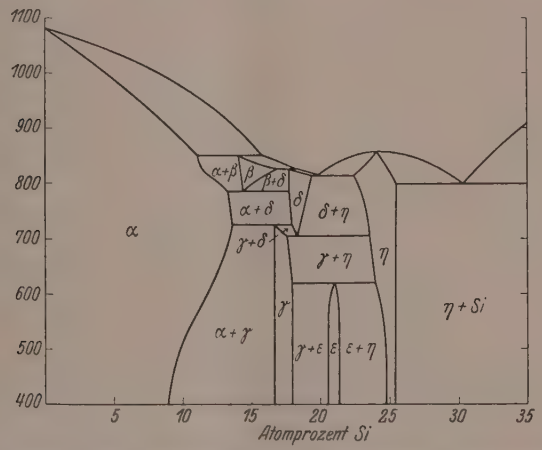


Fig. 4. Gemäss der röntgenanalytischen Ergebnisse abgeändertes und vervollständigtes Zustandsschaubild des Kupfer—Silicium-Systems.

die etwa 21 Atomproz. *Si* enthält, ganz übersehen. Unglücklicherweise hat er hauptsächlich nur bei hoher Temperatur abgeschreckte Legierungen mikroskopisch untersucht. Zweitens gibt er an, dass die Phase mit etwa 25 Atomproz. *Si* im Intervall 558° bis 620° eine Umwandlung erleidet. Die Röntgenuntersuchung liefert keine Stütze für diese Auffassung. Eine Legierung mit 25 Atomproz. *Si*, die mehrere Tage bei 400° gehalten wurde, ergab nach dieser Behandlung ein Photogramm, das denen der bei 550° rekristallisierten sowie der von 600° abgeschreckten Präparate ganz ähnlich war.

Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die von Smith im Intervall 558° bis 620° beobachtete Wärmetönung tatsächlich nicht von

einer Umwandlung der Phase mit 25 Atomproz. *Si*, sondern von der Bildung derjenigen mit 21 Atomproz. *Si* herrührt. SMITH gibt ausdrücklich an, dass die Wärmetönung an der Siliciumseite des Homogenitätsgebiets seiner Phase ε (Fig. 1) wenig hervortritt und meistens verdoppelt auftritt. Er schreibt dies Seigerungserscheinungen zu. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass dieselben überhaupt für das Auftreten der Wärmetönung bei den fraglichen Legierungen verantwortlich sind.

Unter Voraussetzung, dass diese Vermutung zutrifft, würde das Zustandsschaubild ein Aussehen etwa wie das in Fig. 4 dargestellte haben. Es sind darin ausser der Einführung der neu entdeckten Phase, auf die konsequenterweise die Bezeichnung ε übertragen wird, noch einige kleine Veränderungen gegenüber dem Diagramm von SMITH angebracht worden. Das Homogenitätsgebiet der β-Phase ist z. B. in Übereinstimmung mit dem Befund aus den Röntgenogrammen der Fig. 3 etwas nach der Kupferseite hin verschoben. Die Sättigungsgrenze an der Kupferseite der Phase mit etwa 25 Atomproz. *Si*, der im neuen Diagramm die Bezeichnung η gegeben wird, ist, ebenfalls in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Ergebnissen, nach etwas höheren Siliciumkonzentrationen gerückt worden. Es sei ausdrücklich betont, dass das Homogenitätsgebiet der ε-Phase nur schematisch eingezeichnet worden ist.

Kristallbau der Kupfer—Silicium-Phasen.

Die β-Phase. Wie in den Legierungen *Cu—Sb*, *Ag—Cd*, *Ag—Sn*, *Ag—Sb*, *Au—Cd*, *Au—Sn* und *Au—Hg* tritt auch im *Cu—Si*-System unmittelbar nach der α-Phase eine Kristallart mit der Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung auf. Die Interferenzen der β-Phase stimmen sowohl bezüglich Lage wie Intensität mit einer derartigen Atomgruppierung überein. Für die Kantenlängen der Elementarzelle haben sich die folgenden Werte ergeben: $a_1 = 2{\cdot}588$ Å, $a_3 = 4{\cdot}176$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}633$. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, fallen gewisse Interferenzen der β-Phase mit einigen der α-Phase genau zusammen; das Achsenverhältnis hat sich auch in Übereinstimmung damit zu 1·633 ergeben. Werden die Atome der β-Phase als einander berührende Körper betrachtet, so können diese also als sphärisch angenommen werden.

Die γ-Phase. Nach kurzer Untersuchung der Photogramme der γ-Phase wurde gefunden, dass diese Kristallart dieselbe Atom-

ruppierung wie β-Mangan[1]) und Ag_3Al[2]) besitzt. Wie aus Tabelle 1 ervorgeht, wo die Röntgendaten der Phase zusammengestellt sind, können die $\sin^2\frac{\Theta}{2}$-Werte (Θ = Abbeugungswinkel) der folgenden uadratischen Form zugeordnet werden:

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{\cdot}02420\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{\cdot}02431\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{\cdot}01993\ \Sigma h^2 \ldots K_{\beta}.$$

In der Tabelle 1 ist auch die geschätzte relative Intensität, Int., ngegeben, wobei sie folgendermassen graduiert wird: s.st. = sehr stark, t. = stark, m. = mittelstark, s. = schwach und s.s. = sehr schwach. Σh^2 ezeichnet die Summe der quadrierten Indices der reflektierenden Netz-benen.

Tabelle 1. Pulverphotogramm der γ-Phase.

Int.	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}\cdot 10^3$	Int.	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}\cdot 10^3$
s.s.	β	0·099	5	19·80	m.	α_1	0·6533	27	24·19
s.	α	0·120	5	24·00	m.	α_2	0·6567	27	24·32
s.	α	0·144	6	24·00	s.s.	β	0·6971	35	19·92
m.	β	0·179	9	19·89	st.	α_1	0·7009	29	24·17
s.	β	0·199	10	19·90	st.	α_2	0·7047	29	24·30
s.st.	α	0·218	9	24·22	s.	β	0·7170	36	19·92
st.	α	0·242	10	24·20	m.	α_1	0·7255	30	24·18
st.	α	0·2655	11	24·14	m.	α_2	0·7292	30	24·31
s.s.	β	0·279	14	19·93	s.	β	0·7370	37	19·92
m.	α	0·3385	14	24·18	s.	β	0·7571	38	19·93
s.s.	β	0·357	18	19·83	s.s.	α_1	0·7742	32	24·19
s.	β	0·398	20	19·90	s.s.	α_2	0·7781	32	24·32
st.	α	0·4355	18	24·19	s.	β	0·8170	41	19·93
st.	α	0·485	20	24·25	s.	α_1	0·8225	34	24·19
m.	β	0·518	26	19·92	s.	α_2	0·8266	34	24·31
s.	α	0·531	22	24·14	st.	α_1	0·8472	35	24·21
s.s.	β	0·537	27	19·89	st.	α_2	0·8510	35	24·31
m.	β	0·5779	29	19·93	st.	α_1	0·8714	36	24·21
s.	α_1	0·5809	24	24·20	st.	α_2	0·8749	36	24·30
s.	β	0·5983	30	19·94	st.	α_1	0·8953	37	24·19
m.	α_1	0·6047	25	24·19	st.	α_2	0·8993	37	24·31
s.	α_2	0·6076	25	24·30	st.	α_1	0·9196	38	24·20
st.	α_1	0·6289	26	24·19	st.	α_2	0·9232	38	24·30
st.	α_2	0·6323	26	24·32	m.	α_1	0·9680	40	24·20
					s.	α_2	0·9720	40	24·30

[1]) A. Westgren und G. Phragmén, Z. Physik **33**, 777. 1925. A. J. Bradley, Phil. Mag. (6) **50**, 1018. 1925. [2]) A. Westgren und A. J. Bradley, Phil. Mag. (7) **6**, 280. 1928.

Für die Kantenlänge des Elementarkubus ergibt sich der Wert 6·210 Å. Die Dichte einer aus homogener γ-Phase bestehenden Legierung mit 16·7 Atomproz. *Si* wurde zu 7·9 bestimmt. Die Zahl der Atome im Elementarkubus berechnet sich demgemäss zu 19·9, d. h. innerhalb der Versuchsfehler zu 20. Das stimmt mit einer β-Manganstruktur.

Wie einer von uns schon früher mitgeteilt hat[1]), haben die Interferenzen dieser Phase, wie übrigens die der Verbindung Ag_3Al, auch genau dieselbe Intensität wie die Linien des β-Mangans. G. D. Preston[2]) hat gefunden, dass die 20 Atome im Elementarkubus des β-Mangans auf zwei Gruppen strukturell gleichwertiger Bausteine verteilt sind, von denen die eine 12 und die andere 8 umfasst. Aus der weitgehenden Ähnlichkeit der Interferenzbilder von $\gamma-Cu-Si$ und Ag_3Al mit denen von β-Mangan ergibt sich, dass auch in den beiden zusammengesetzten Substanzen die Aufteilung der 20 Atome der Zelle dieselbe sein muss. Es müssen also in ihnen die zwei Atomarten innerhalb jeder Gruppe strukturell gleichwertiger Bausteine auf die Gitterpunkte statistisch verteilt sein. Die einfachen Atomproportionen der Phase Ag_3Al, die ein sehr enges Homogenitätsgebiet besitzt, rühren also nicht von einer Molekülbildung oder irgendeiner verschiedenartigen Funktion der Silber- und der Aluminiumatome im Kristallverband her, sondern beruhen wahrscheinlich darauf, dass die Stabilität der fraglichen Atomgruppierung durch das Verhältnis 3:2 der Zahl der Valenzelektronen zur Atomzahl bedingt ist. Es kann nämlich der $\gamma-Cu-Si$-Phase die Formel Cu_5Si zugeschrieben werden, die dieselbe Relation zwischen Valenzelektron- und Atomzahl wie Ag_3Al ergibt.

Die δ-Phase. Das Photogramm der δ-Phase ist von einem Typus, auf den wir schon mehrfach in diesem Institut gestossen sind. Es erinnert an das Interferenzbild einer Phase vom γ-Messingtypus mit schwach deformiertem Gitter. In den Systemen $Cu-Zn$, $Cu-Al$ und $Ni-Zn$ ist eine „Entartung" der γ-Phase nach der einen Seite ihres Homogenitätsgebietes hin beobachtet worden, die sich in einer anscheinend kontinuierlich eintretenden Aufspaltung der meisten ihrer Röntgeninterferenzen zu erkennen gibt[3]). Dabei entstehen Interferenzbilder mit Gruppen dicht aneinanderfallender Linien ganz derselben Art wie das der $\delta-Cu-Si$-Phase. In den bisher beobachteten

[1]) A. Westgren, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **1931**. [2]) G. D. Preston, Phil. Mag. (7) 5, 1198. 1928. [3]) A. Westgren, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **1931**.

Fällen wurde stets gefunden, dass die Symmetrie der γ-Legierung wenigstens von einer gewissen Konzentration ab kubisch wird. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist das bei der δ—Cu –Si-Phase nicht der Fall; die Multipletts im Photogramm derselben gehen nirgends innerhalb ihres Homogenitätsintervalls in einfache Linien über. Sie bleiben erhalten, sowohl wenn die Kristallart mit der β- wie wenn sie mit der ε-Phase koexistiert. Da die Linien der Multipletts sehr dicht aneinanderfallen, können sie schwerlich ausgemessen werden, und einen Versuch, eine ihnen genügende quadratische Form zu finden, haben wir daher aufgeben müssen.

Die ε-Phase. Das Photogramm der ε-Phase kann, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, kubisch indiziert werden. Ihre quadratische Form ist:

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{\cdot}009930\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{\cdot}009972\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{\cdot}008176\ \Sigma h^2 \ldots K_{\beta}.$$

Für die Kantenlänge des Elementarkubus ergibt sich demgemäss der Wert 9·694 Å. Die Dichte einer Legierung mit 10·6 % Si, in der nur Spuren der siliciumreicheren Phase η gefunden wurden, wurde zu 7·77 bestimmt. Die Atomzahl des Elementarkubus berechnet sich daraus zu 76·5. Da die Σh^2-Werte der sämtlichen reflektierenden Netzebenen (vgl. Tabelle 2) gerade sind, muss das Gitter raumzentriert sein, und die Zahl der Atome im Elementarkubus muss also auch gerade sein. 76 ist der wahrscheinlichste Wert, und zwar, weil diese Zahl zu der Tatsache gut passt, dass die ε-Phase innerhalb eines sehr engen Konzentrationsgebiets um 21 Atomproz. homogen ist, d. h. bei einer Zusammensetzung, die der Formel $Cu_{15}Si_4$ entspricht. Im Elementarbereich würden also vier Gruppen $Cu_{15}Si_4$ vorhanden sein.

Die η-Phase. Im Photogramm der η-Phase treten, wie die Fig. 2 und 3 zeigen, Gruppen kräftiger, dicht aneinanderliegender Linien auf. Eine nähere Untersuchung derselben hat ergeben, dass sie um $\sin^2\frac{\Theta}{2}$-Werte gruppiert sind, die sich wie die Zahlen 1, 2, 3 und 4 verhalten. Es konnte daher vermutet werden, dass die η-Phase sich den vielen früher untersuchten Substanzen vom Typus des γ-Messings, des α-Mangans usw. anreiht, deren Struktur nur ganz

Tabelle 2. Pulverphotogramm der ε-Phase.

Int.	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}\cdot 10^3$	Int.	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}\cdot 10^3$
s.	α	0·0999	10	9·99	st.	α_1	0·6149	62	9·918
s.	β	0·1146	14	8·19	st.	α_2	0·6172	62	9·954
st.	α	0·1399	14	9·99	s.	α_1	0·6745	68	9·919
s.	α	0·1595	16	9·97	s.s.	α_2	0·6779	68	9·969
st.	β	0·1807	22	8·21	s.	β	0·6867	84	8·175
s.	β	0·1972	24	8·22	s.	α_1	0·6955	70	9·933
m.	β	0·2133	26	8·20	s.	α_2	0·6982	70	9·974
s.st.	α	0·2196	22	9·98	m.	α_1	0·7149	72	9·929
m.	α	0·2386	24	9·94	m.	α_2	0·7175	72	9·965
st.	α	0·2585	26	9·94	st.	α_1	0·7345	74	9·925
s.s.	α	0·2986	30	9·95	st.	α_2	0·7376	74	9·967
s.	β	0·3109	38	8·18	s.	α_1	0·7748	78	9·933
s.	α	0·3178	32	9·93	s.	α_2	0·7778	78	9·971
s.	α	0·3389	34	9·97	st.	α_1	0·8340	84	9·928
m.	α	0·3780	38	9·95	st.	α_2	0·8379	84	9·975
s.	α	0·4197	42	9·95	st.	α_1	0·8545	86	9·936
s.	β	0·4253	52	8·18	st.	α_2	0·8575	86	9·971
s.	β	0·4415	54	8·18	st.	α_1	0·8741	88	9·933
s.s.	α	0·4574	46	9·94	m.	α_2	0·8776	88	9·972
s.	α	0·4971	50	9·94	st.	α_1	0·8941	90	9·933
m.	β	0·5070	62	8·15	m.	α_2	0·8978	90	9·976
st.	α	0·5170	52	9·94	s.	β	0·8993	110	8·175
m.	α_1	0·5359	54	9·924	s.	α_1	0·9342	94	9·937
m.	α_2	0·5382	54	9·967	s.s.	α_2	0·9377	94	9·975
s.	α_1	0·5560	56	9·928	s.s.	β	0·9490	116	8·181
s.	α_1	0·5766	58	9·942	m.	α_1	0·9534	96	9·931
s.	β	0·5877	72	8·162	m.	α_2	0·9571	96	9·970
m.	β	0·6046	74	8·170	m.	α_1	0·9736	98	9·935

wenig von einer einfachen raumzentriert kubischen Atomanordnung abweicht. In diesem Falle waren die Linien scharf genug, um eine genaue Ausmessung derselben zu erlauben. Es wurde auch bald gefunden, dass die $\sin^2\frac{\Theta}{2}$-Werte der sämtlichen kräftigen und dazu noch mehrerer anderer der Interferenzen der Gleichung

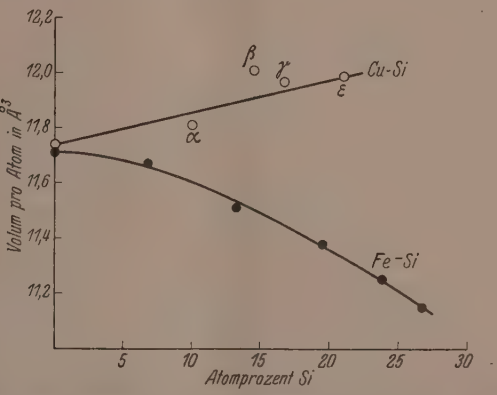
$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{\cdot}0758\,(h_1^2 + h_1 h_2 + h_2^2) + 0{\cdot}157\,h_3^2$$

genügen. Ausser derselben finden sich aber eine Anzahl schwacher Linien, die mit dieser Gleichung nicht vereinbar sind. Durch Division der Konstanten des obigen Ausdrucks mit geeigneten Zahlen, wäre es vielleicht möglich, die quadratische Form des Gitters zu finden. Diesen Ausweg haben wir aber wegen seiner Unsicherheit nicht benutzen wollen, und da es uns bisher nicht gelungen ist, Einzelkristalle der

—*Cu—Si*-Phase herzustellen, die mittels der Laue- und der Drehristallmethode untersucht werden könnten, haben wir das Strukturroblem dieser Kristallart bis auf weiteres offen lassen müssen.

Das Volum pro Atom im Kupfer—Silicium-System.

Einer von uns hat unlängst zusammen mit A. Almin aus den öntgenographisch festgestellten Gitterdimensionen der Phasen von egierungssystemen das durchschnittliche Volumen pro Atom derelben ermittelt[1]). Es wurde dabei gefunden, dass in vielen Fällen iese Grösse sich das ganze System hindurch fast kontinuierlich verndert, auch wenn verschiedene Kristallarten sich dabei ablösen. Eine oraussetzung dafür ist selbstverständlich, dass die Atome sich in en sämtlichen Phasen in dichtester Packung befinden.



ig. 5. Variation des Volums pro Atom innerhalb des Kupfer—Silicium-Systems und der α—*Fe—Si*-Phase.

In Tabelle 3 sind die auf Grund der oben mitgeteilten Ergebnisse erechneten Werte des Volumens pro Atom der Phasen α, β, γ und ε ngegeben. Wie wir aus der Tabelle und noch besser aus Fig. 5, wo er Tabelleninhalt graphisch veranschaulicht wird, sehen können, erändert sich auch im Kupfer—Silicium-System von 0 bis 21 Atomroz. *Si* das Volumen pro Atom anscheinend gleichmässig, obwohl nnerhalb dieses Gebiets nicht weniger als vier Phasen auftreten. Der Punkt der β-Phase fällt freilich etwas weit oberhalb der Kurve, die sich den anderen Punkten ziemlich gut anschmiegt. Dies

[1]) A. Westgren und A. Almin, Z. physikal. Ch. (B) 5, 14. 1929.

ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass diese Phase in stark unterkühltem Zustande untersucht wurde, so dass ihr Volumenwert mit denen der anderen Kristallarten, die bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind, tatsächlich nicht vergleichbar ist.

Die *Cu—Si*-Kurve der Fig. 5 zeigt, dass das Volumen pro Atom dieses Systems mit steigender Siliciumkonzentration langsam zunimmt. Es ist von Interesse, diese Kurve mit der entsprechenden der *α—Fe—Si*-Phase zu vergleichen. G. Phragmén hat die Gitterdimensionen der letzteren bei verschiedenen Konzentrationen sehr genau bestimmt[1]). Unter Benutzung seiner Daten lässt sich eine *Fe—Si*-Kurve in das Diagramm der Fig. 5 einzeichnen.

Es kommt dadurch die auffallende Tatsache zum Vorschein: obwohl das Eisenatom ein ganz wenig kleiner als das Kupferatom ist, steigt doch nicht die Volumenkurve der *α—Fe—Si*-Phase mit zunehmendem Siliciumgehalt stärker als die der *Cu—Si*-Legierungen, wie man bei Annahme konstanter Atomgrösse erwarten konnte, sondern sie hat sogar eine entgegengesetzte Richtung; sie fällt stark ab. Es ist dies ein drastischer Beleg für die Tatsache, dass die Dimensionen der Atome in zusammengesetzten Stoffen gewissermassen von der Natur ihrer Partner abhängig sind. Dass die Bildung der *α—Fe—Si*-Phase mit einer Kontraktion verknüpft ist, hängt wahrscheinlich mit der unaufgefüllten Lücke im *M*-Niveau der Eisenatome zusammen[2]).

Zusammenfassung

Durch Röntgenanalyse von Kupfer—Silicium-Legierungen hat sich ergeben, dass das neuerdings von C. S. Smith aufgestellte Zustandsschaubild dieses Systems etwas abgeändert und vervollständigt werden muss.

Im System treten insgesamt wenigstens fünf verschiedene intermediäre Phasen auf. Von diesen sind zwei, β und δ, nur bei hoher und zwei, γ und ε, nur bei niedriger Temperatur stabil, während die fünfte, η, sich bei der Erstarrung der Legierung bildet und auch bei niedriger Temperatur stabil ist.

β, die etwa 14·5 Atomproz. *Si* enthält, hat ihre Atome in hexagonaler dichtester Kugelpackung angeordnet. Dimensionen der Elementarzelle: $a_1 = 2{\cdot}588$ Å, $a_3 = 4{\cdot}176$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}633$.

[1]) G. Phragmén, J. Iron Steel Inst. **114**, 397. 1926. [2]) Vgl. A. Westgren und A. Almin, loc. cit. A. Westgren und W. Ekman, Ark. Kem. Min. (B) **10**, Nr. 11. 1930. W. Ekman, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 57. 1931.

γ, deren Siliciumgehalt etwa 17 Atomproz. beträgt, hat dieselbe Struktur wie β-Mangan. Gitterparameter: 6·210 Å. Zahl der Atome im Elementarkubus 20. Die Stabilität des Gitters ist wahrscheinlich, wie die der Verbindung Ag_3Al, durch das Mengenverhältnis 3:2 zwischen Valenzelektronen und Atomen bedingt. Die Phase dürfte demgemäss mit der Formel Cu_5Si bezeichnet werden können.

δ, die bei etwa 18 Atomproz. Si homogen ist, hat wahrscheinlich eine Struktur von deformiertem γ-Messingtypus.

ε hat einen Siliciumgehalt von 21 Atomproz. Si und raumzentriert kubisches Gitter. Gitterparameter: 9·694 Å. Atomzahl in der Elementarzelle: 76. Der Phase dürfte demgemäss die Formel $Cu_{15}Si_4$ zuzuschreiben sein.

η, die etwa 25 Atomproz. Si enthält, hat wahrscheinlich ein hexagonales Gitter, das von einem kubischen vom Typus des β-Messings wenig abweicht.

Die Gitterdimensionen variieren sehr wenig mit der Änderung der Konzentration innerhalb der Homogenitätsgebiete. Das Volumen pro Atom steigt ein ganz wenig mit zunehmendem Siliciumgehalt. Dies bildet einen Gegensatz zu den Verhältnissen bei der α—Fe—Si-Phase. Die letztere bildet sich unter erheblicher Kontraktion, was wahrscheinlich mit der unaufgefüllten Lücke im M-Niveau der Eisenatome in Zusammenhang steht.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Metallographisches Institut. Juni 1931.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Röntgenanalyse der Systeme Gold—Antimon und Silber—Zinn.

Von

O. Nial, A. Almin und A. Westgren.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 31.)

Um die Zustandsschaubilder der Systeme Gold—Antimon und Silber—Zinn nachzuprüfen, sind Legierungsreihen derselben mittels der röntgenographischen Pulvermethode untersucht worden. Die Zustandsschaubilder ebenso wie OFTEDALS Angaben über die Kristallstruktur von $AuSb_2$ werden bestätigt. Das Silber—Zinn-System stellt sich als mit dem von Silber—Antimon analog heraus.

Als ein Glied der in den hiesigen Instituten betriebenen Untersuchungen über binäre Legierungen von Kupfer, Silber und Gold mit anderen Metallen sind auch die Systeme Gold—Antimon und Silber—Zinn Röntgenanalysen unterzogen worden.

Die Untersuchungstechnik ist dabei die übliche gewesen. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen der Metalle, in so reiner Form wie sie käuflich erhalten werden konnten, in evakuierten Quarz- oder Glasröhren hergestellt. Um etwaige Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung zu beseitigen, wurden sie längere Zeit erhitzt. Die für die Röntgenanalyse bestimmten Pulver wurden alle durch kurzdauerndes Erwärmen im Vakuum rekristallisiert. Es kam nur die Pulvermethode zur Anwendung, wobei Fe—K-Strahlung ($\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}932$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}936$ Å, $\lambda_{\beta} = 1{\cdot}753$ Å) benutzt wurde. Die Photogramme wurden mittels PHRAGMÉNS Fokussierungskameras aufgenommen.

Die Gold—Antimon-Legierungen.

Nach R. VOGEL[1]), der die Gold—Antimon-Legierungen mikroskopisch und thermisch-analytisch untersucht hat, vereinigen sich diese Metalle zu einer Verbindung $AuSb_2$, welche die einzige intermediäre Phase dieses Systems darstellt.

$AuSb_2$ ist schon von I. OFTEDAL[2]) röntgenkristallographisch untersucht worden, wobei festgestellt wurde, dass diese Kristallart dieselbe Struktur wie Pyrit besitzt. Für die Kantenlänge des Elementarkubus fand OFTEDAL den Wert $6{\cdot}636 \pm 0{\cdot}01$ Å.

[1]) R. VOGEL, Z. anorg. Ch. **50**, 145. 1906. [2]) I. OFTEDAL, Z. physikal. Ch. **135**, 291. 1928.

Diese sämtlichen Angaben sind durch unsere Röntgenanalyse bestätigt worden. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wo die Photogramme der am meisten abgebeugten Interferenzen wiedergegeben sind, ist nur eine intermediäre Phase im System vorhanden. Die Röntgendaten derselben stimmen mit einer Pyritstruktur völlig überein. Für den Gitterparameter hat sich der Wert $6{\cdot}647 \pm 0{\cdot}005$ Å ergeben.

Die Interferenzlinien dieser Kristallart verändern nicht ihre Lage, je nachdem die Phase sich mit Gold oder Antimon in Gleichgewicht befindet. Das Homogenitätsintervall ist demnach sehr eng. Aus der konstanten Lage der Linien der Gold- und der Antimonphase ergibt

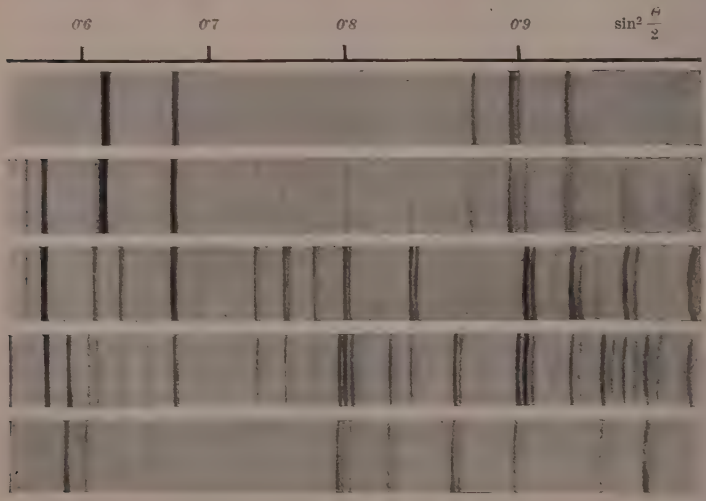


Fig. 1. Pulverphotogramme von Gold—Antimon-Legierungen. *Fe*—*K*-Strahlung.

sich auch, dass keines dieser Metalle bei der fraglichen Rekristallisationstemperatur — etwa 300° — eine merkliche Löslichkeit für das andere besitzt. Die Photogramme von antimonarmen Legierungen, die bei etwas höherer Temperatur rekristallisiert wurden, zeigen jedoch eine Linienverschiebung, die einer Parametervergrösserung des Goldphasengitters von 4·070 Å des reinen Goldes bis zu 4·080 Å entsprechen. Bei höherer Temperatur kann Gold also Antimon in fester Lösung in einer Menge aufnehmen, die aus einem Vergleich mit der Parametervariation der entsprechenden Silber—Antimon-Phase[1]) zu etwa 1 Atomproz. geschätzt werden kann.

[1]) A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson, Z. physikal. Ch.(B) 4, 453. 1929.

Die Silber—Zinn-Legierungen.

Eine Übersicht über frühere Untersuchungen des Silber—Zinn-ystems hat unlängst A. J. MURPHY[1]) mitgeteilt. Wir gestatten uns arauf zu verweisen. MURPHY hat auch eine sehr gründliche Prüfung er Angaben über das System bewerkstelligt, die ihn zum Aufstellen ines revidierten Zustandsschaubildes (Fig. 2) desselben veranlasste.

Aus der Fig. 3, die eine Reihe unserer Photogramme enthält, ersieht man, dass zwei intermediäre Phasen im System auftreten. Die Photogramme zeigen auch, dass diese beiden Kristallarten ε

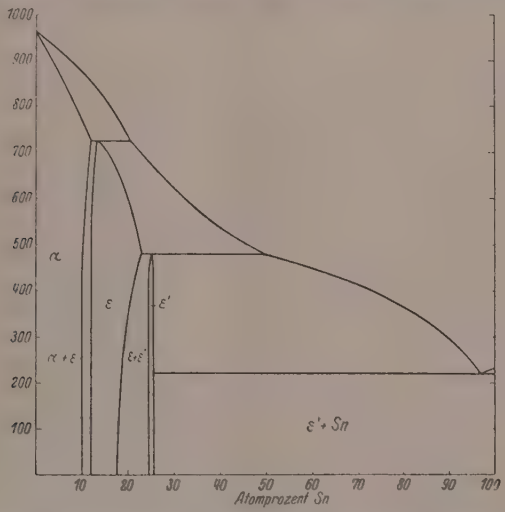


Fig. 2. Zustandsschaubild des Silber—Zinn-Systems nach A. J. MURPHY.

nd ε' einander bezüglich der Struktur sehr ähnlich sind. Ihre Inter-renzbilder erinnern sehr aneinander; es besteht nur der Unterschied wischen ihnen, dass die meisten Linien, die im Photogramm der -Phase einfach sind, in dem der ε'-Phase verdoppelt auftreten. Die rste Kristallart hat ihre Atome in einem Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung angeordnet, während die andere ein Gitter besitzt, das, bwohl mit jenem gleichartig, doch ein klein wenig davon verschieden st. Das letztere kann aus dem ersteren durch eine ganz geringfügige Deformation desselben abgeleitet werden, die eine Erniedrigung der ymmetrie von hexagonal auf rhombisch bewirkt.

[1]) A. J. MURPHY, J. Inst. Met. 35, 107. 1926.

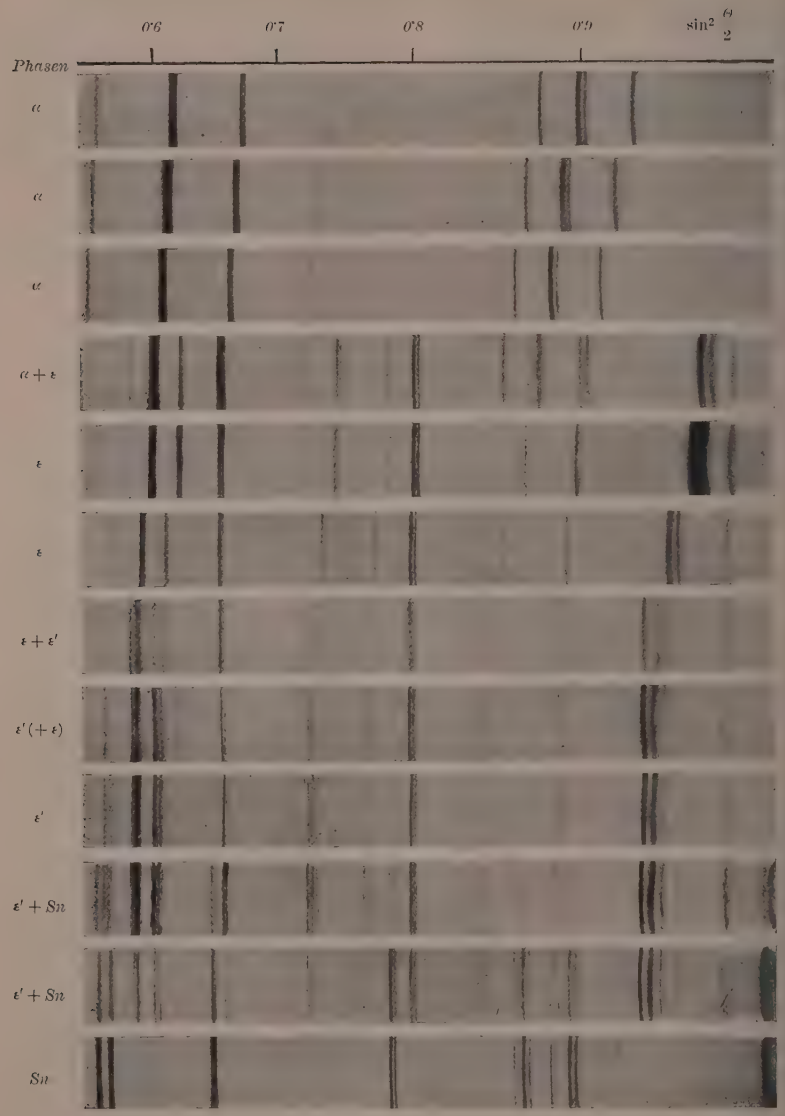


Fig. 3. Pulverphotogramme von Silber—Zinn-Legierungen. *Fe*—*K*-Strahlung.

Tabelle 1. Pulverphotogramm der ε'—*Ag*—*Sn*-Phase mit 25 Atomproz. *Sn*.

$h_1h_2h_3$	Strahlung	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ beob.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ ber.
110	β	s.	—	0·1161	0·1150
020					0·1160
002	β	m.	—	0·1356	0·1352
110	α	m.	24	0·1404	0·1396
020			12		0·1408
111	β	m.	—	0·1496	0·1488
021					0·1498
002	α	st.	41	0·1647	0·1640
111	α	s.st.	102	0·1814	0·1806
021			51		0·1818
112	β	s.	—	0·2506	0·2502
022					0·2512
112	α	st.	20	0·3043	0·3036
022			10		0·3048
200	β	m.	—	0·3462	0·3440
130					0·3470
200	α	st.	11	0·4199	0·4176
130			26		0·4212
202	β	m.	—	0·4810	0·4792
132					0·4822
221	β	s.	—	0·4939	0·4939
041	β	s.	—	0·4984	0·4978
113	α	st.	32	0·5098	0·5086
023			16		0·5098
004	β	s.	—	0·5406	0·5408
220	α_1	s.	5	0·5577	0·5584
220	α_2	s.	—	0·5601	0·5606
040	α	s.	3	0·5635	0·5632
202	α_1	m.	21	0·5816	0·5816
202	α_2	s.	—	0·5836	0·5839
132	α_1	st.	43	0·5854	0·5852
132	α_2	m.	—	0·5877	0·5877
222	β	s.s.	—	0·5953	0·5952
221	α_1	st.	32	0·5994	0·5994
221	α_2	m.	—	0·6017	0·6018
041	α_1	m.	16	0·6043	0·6042
041	α_2	m.	—	0·6069	0·6069
004	α_1	m.	11	0·6561	0·6560
004	α_2	s.	—	0·6594	0·6587
222	α_1	m.	11	0·7223	0·7224
222	α_2	s.	—	0·7250	0·7253
042	α_1	s.	5	0·7276	0·7272
042	α_2	s.	—	0·7302	0·7304
223	β	s.	—	0·7638	0·7642
043	β	s.s.	—	0·7668	0·7682
114	α_1	st.	11	0·7962	0·7956
024			5		0·7968
114	α_2	st.	—	0·7996	0·7989
024					0·8002
311	β	s.	—	0·8362	0·8368

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ beob.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ ber.
2 4 1	β	s.	—	0·8411	0·8418
1 5 1	β	s.	—	0·8442	0·8448
2 0 4	β	s.	—	0·8842	0·8848
1 3 4	β	s.	—	0·8869	0·8878
2 2 3	α_1	st.	32	0·9275	0·9274
2 2 3	α_2	st.	—	0·9312	0·9312
0 4 3	α_1	st.	16	0·9321	0·9322
0 4 3	α_2	m.	—	0·9362	0·9363
1 1 5	β	m.	—	0·9588	0·9600
0 2 5	β	s.	—	0·9600	0·9610

Wir sind hier wieder auf eine Erscheinung gestossen, die schon zweimal vorher beobachtet worden ist. Es sind nämlich sowohl im Silber—Antimon[1]) wie im Eisen—Stickstoff-System[2]) Phasen hexagonaler dichtester Kugelpackung angetroffen worden, die als nächste Nachbarn in den Zustandsschaubildern Kristallarten haben, die eine ganz wenig deformierte Struktur derselben Art besitzen. Die Atomanordnung dieser Phasen mit rhombisch „deformierter" hexagonaler dichtester Kugelpackung wird in Fig. 4 veranschaulicht. Wenn das Verhältnis $a_2:a_1$ der beiden Kantenlängen der Basisfläche genau $\sqrt{3}:1$ wäre, würde die Struktur vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung sein. Für die betreffenden Silber- Antimon- und Eisen–Stickstoff-Phasen ist $a_2:a_1$ aber nicht $\sqrt{3}:1$, d. h. 1·732, sondern 1·743 bzw. 1·744:1.

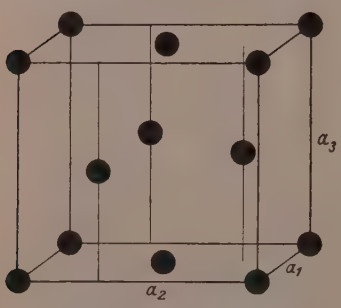


Fig. 4. Atomanordnung der ε'-Phase des Silber—Zinn-Systems.

Die Elementarzelle der ε'-Phase des Silber—Antimon-Systems ist, wie erwähnt, von derselben Art wie die der Fig. 4. $a_2:a_1$ ist aber hier nicht grösser als $\sqrt{3}:1$, sondern kleiner. Statt 1·732:1, das einem hexagonalen Gitter entspricht, ist $a_2:a_1$ in diesem Falle 1·723:1.

Dass eine Struktur dieser Art sich aus den Röntgendaten ableiten lässt, ergibt sich aus der Tabelle 1, wo die experimentell bestimmten

[1]) A. Westgren, G. Hägg und S. Eriksson, loc. cit. [2]) G. Hägg, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (4) 7, Nr. 1. 1929. Z. physikal. Ch. (B) 8, 455. 1930.

$\sin^2 \frac{\Theta}{2}$-Werte (Θ = Abbeugungswinkel) mit den unter der erwähnten Voraussetzung theoretisch berechneten verglichen werden. Die Konstanten der quadratischen Form

$$\sin^2 \frac{\Theta}{2} = A_1 h_1^2 + A_2 h_2^2 + A_3 h_3^2,$$

nach der die $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$-Werte der Tabelle 1 berechnet wurden, sind in der Tabelle 2 angegeben. Die unter Voraussetzung einer Struktur der erwähnten Art berechnete Intensität, Int., der α_1-Interferenzen stimmt auch, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, sehr gut mit der beobachteten überein. Die letztere, die nur geschätzt wurde, wird in der Tabelle mit s.st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittelstark, s. = schwach und s.s. = sehr schwach graduiert.

Tabelle 2. Konstanten der quadratischen Form von $\varepsilon' - Ag - Sn$ mit 25 Atomproz. *Sn*.

Strahlung	A_1	A_2	A_3
α_1	0·1044	0·0352	0·0410
α_2	0·1048	0·03536	0·04117
β	0·0860	0·0290	0·0338

Die Kantenlängen der Elementarzelle berechnen sich demgemäss zu $a_1 = 2{\cdot}989$ Å, $a_2 = 5{\cdot}149$ Å und $a_3 = 4{\cdot}771$ Å. Aus diesen Daten und der Dichte der Legierung, die zu 9·9 bestimmt wurde, ergibt sich die Zahl der Atome innerhalb der Zelle zu 3·97, was innerhalb der Versuchsfehler mit dem erwarteten Wert 4 übereinstimmt.

Das Abbeugungsvermögen der Silberatome ist dem der Zinnatome so gleich, dass es in diesem Falle nicht möglich ist zu entscheiden, ob die beiden Atomarten in bezug aufeinander regelmässig geordnet sind.

Die Werte der Gitterparameter der untersuchten Legierungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Innerhalb der Homogenitätsgebiete verändern sich einige derselben sehr stark mit der Konzentration. Es wird dies im Diagramm der Fig. 5 veranschaulicht. Innerhalb der Zweiphasengebiete sind aber die Parameterwerte der bei 400 und derselben Temperatur (400°) rekristallisierten Legierungen von der Konzentration unabhängig, was durch horizontale Kurvenstücke im Diagramm dargestellt wird. Aus den Schnittpunkten dieser

Tabelle 3.

Gitterparameter der untersuchten *Ag—Sn*-Phasen.

Zinngehalt in Atomproz.	Phasen	Parameter in Å		
0	α		4·077	
3·7	α		4·093	
7·3	α		4·108	
12·0	α		4·125	
	ε	2·925		4·774
14·2	ε	2·928		4·774
19·7	ε	2·952		4·772
20·4	ε	2·953		4·771
	ε'	2·985	5·144	4·771
23·3	ε	2·953		4·771
	ε'	2·985	5·144	4·771
25·0	ε'	2·989	5·149	4·771
26·0	ε'	2·994	5·154	4·771
38·5	ε'	2·994	5·154	4·771
	Sn	5·821	3·174	

horizontalen Geraden mit den geneigten Linien ergeben sich, wie ersichtlich, die Sättigungskonzentrationen der verschiedenen Phasen bei der Rekristallisationstemperatur, die in diesem Falle 400° war.

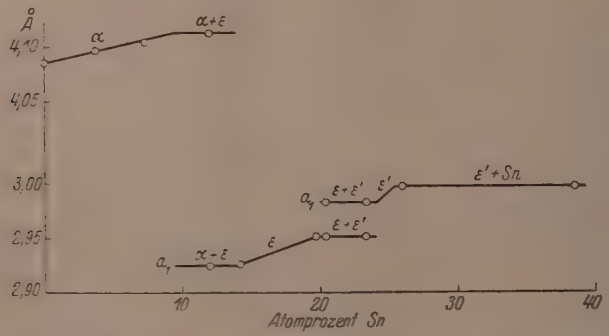


Fig. 5. Variation der Gitterparameter der Silber—Zinn-Phasen.

Aus der Fig. 5 können wir also entnehmen, dass die α-Phase bei 400° bis zu 11·4 Atomproz. Zinn in fester Lösung aufzunehmen vermag und dass die Phasen ε und ε' bei dieser Temperatur innerhalb der Intervalle 13·3 bis 19·7 bzw. etwa 24 bis 25·5 homogen sind. Diese Ergebnisse stimmen völlig mit Murphys Zustandsbild (Fig. 2) überein.

Tabelle 4. Achsenverhältnis der Kristallarten ε und ε'.

Zinngehalt in Atomproz.	Phase	$a_3 : a_1$ bzw. $a_3 : a_2 : a_1$
13·3	ε	1·634 : 1
14·2	ε	1·630 : 1
19·7	ε	1·617 : 1
24·0	ε'	1·598 : 1·723 : 1
25·0	ε'	1·596 : 1·722 : 1
26·0	ε'	1·593 : 1·721 : 1

In der Tabelle 4 sind die Werte der Achsenverhältnisse der ε- und er ε'-Phase mitgeteilt. Bei der silberreichen Grenze jener Phase llt das Achsenverhältnis praktisch mit $2\sqrt{\frac{2}{3}}$, d. h. 1·633 zusammen. s ergibt sich daraus, dass die Atome im Gitter bei dieser Konzentra- on sphärische Form haben. Wie bei den sämtlichen bisher unter- chten Phasen dieser Art, die in binären Legierungen von Kupfer, ilber und Gold auftreten — sie dürften jetzt etwa ein Dutzend be- agen —, gefunden wurde, vermindert sich das Achsenverhältnis uch der ε—*Ag*—*Sn*-Phase mit abnehmendem Gehalt des edlen Metalls.

Zusammenfassung.

Eine Röntgenanalyse des Gold—Antimon-Systems hat teils das on R. Vogel aufgestellte Zustandsschaubild desselben, teils die rgebnisse einer von I. Oftedal ausgeführten Röntgenuntersuchung er Verbindung $AuSb_2$ bestätigt. Die Homogenitätsgebiete der Phasen es Systems sind sehr eng. Für den Gitterparameter von $AuSb_2$ wurde er Wert $6{\cdot}647 \pm 0{\cdot}005$ Å gefunden.

Durch eine Röntgenanalyse des Silber—Zinn-Systems ist das nlängst von A. J. Murphy aufgestellte Zustandsschaubild desselben estätigt worden. Es ist dem Silber—Antimon-System ausserordent- ch ähnlich. In den Legierungsreihen dieser beiden Metallpaare tritt ei abnehmendem Silbergehalt nach der Silberphase α zunächst eine ristallart ε mit der Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung uf, und dann kommt bei etwa 75 Atomproz. Silber eine Phase ε', ie durch eine ganz wenig deformierte Struktur derselben Art gekenn- eichnet ist. Die Gitterparameter der mit Silber gesättigten ε-Phase aben sich zu: $a_1 = 2{\cdot}925$ Å, $a_3 = 4{\cdot}774$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}634$ und die der mit inn gesättigten zu: $a_1 = 2{\cdot}953$ Å, $a_3 = 4{\cdot}771$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}616$ ergeben.

Für die Dimensionen der rhombischen Elementarzelle der ε'-Phase sind bei einem Zinngehalt von 24 Atomproz. $a_1 = 2{\cdot}985$ Å, $a_2 = 5{\cdot}144$ Å, $a_3 = 4{\cdot}771$ Å und bei 25·5 Atomproz. Zinn $a_1 = 2{\cdot}994$ Å, $a_2 = 5{\cdot}154$ Å, $a_3 = 4{\cdot}771$ Å gefunden worden.

Aus der Veränderung der Gitterdimensionen der Silber—Zinn-Phasen mit der Konzentration konnte die Ausdehnung ihrer Homogenitätsgebiete ermittelt werden. Es wurde gefunden, dass Silber bei 400° bis zu 11·4 Atomproz. Zinn in fester Lösung aufzunehmen vermag, wobei der Parameter des flächenzentriert kubischen Gitters von 4·077 Å auf 4·125 Å ansteigt. Das Homogenitätsintervall der ε-Phase beträgt bei 400° 13·3 bis 19·7 Atomproz. Zinn und das der ε'-Phase bei derselben Temperatur etwa 24 bis 25·5 Atomproz. Zinn. Diese Ergebnisse stimmen, wie erwähnt, mit Murphys Zustandsschaubild überein.

Stockholm, Institut für allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Metallographisches Institut. Juni 1931.

Röntgenanalyse der Gold—Zinn-Legierungen.

Von

Sten Stenbeck und A. Westgren.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 31.)

Es wird über eine Röntgenanalyse von Gold—Zinn-Legierungen berichtet, die ır Entdeckung einer bisher übersehenen Phase dieses Systems geführt hat. Die ngaben von Owen und Preston betreffs der Struktur von *AuSn* werden bestätigt.

Das Gold—Zinn-System ist schon Gegenstand mehrerer Unterıchungen gewesen. Matthiessen[1]) bestimmte die elektrische Leithigkeit einer Reihe von Gold—Zinn-Legierungen und fand dabei vei Minima und ein Maximum bei Zusammensetzungen, die Au_4Sn, u_2Sn_5 bzw. $AuSn$ entsprechen. Elektrochemische Messungen von aurie[2]) ergaben eine Stütze für die Auffassung, dass im System ne Verbindung $AuSn$ vorhanden sei. Heycock und Neville[3]) ellten die Liquiduskurve fest.

Am gründlichsten wurden die Gold—Zinn-Legierungen von ogel[4]) untersucht. Ihm verdankt man auch das erste Zustandshaubild derselben, das Anspruch auf Vollständigkeit machen kann. ırch thermische Analyse und mikroskopische Beobachtungen fand ogel, dass die folgenden intermediären Phasen im System auften: $AuSn$, $AuSn_2$ und $AuSn_4$. Matthiessens Angabe, dass man er auch mit dem Vorhandensein einer Verbindung Au_4Sn zu rechnen itte, wurde nicht bestätigt.

Owen und Preston[5]) haben vor kurzem die Phase $AuSn$ einer ntgenkristallographischen Untersuchung unterzogen. Die Struktur eser Kristallart erwies sich als mit der des Nickelarsenids analog, der die Goldatome des Elementarprismas die Gitterpunkte 0 0 0,) $\frac{1}{2}$ und die Zinnatome $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$ besetzen. Die Kantenlänge a_1 r Basisfläche des Prismas ergab sich zu $4{\cdot}309 \pm 0{\cdot}01$ Å und die ˙he a_3 desselben zu $5{\cdot}494 \pm 0{\cdot}01$ Å, wonach $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}275$.

[1]) A. Matthiessen; Pogg. Ann. **110**, 190. 1860. Phil. Trans. **150**, 161. 1860. A. P. Laurie, Phil. Mag. (5) **33**, 94. 1892. [3]) C. T. Heycock und F. H. Neille, J. chem. Soc. London **59**, 936. 1891. [4]) R. Vogel, Z. anorg. Ch. **46**, 60. 05. [5]) E. A. Owen und G. D. Preston, Phil. Mag. (7) **4**, 133. 1927.

Um eine Röntgenanalyse des ganzen Systems durchzuführen haben wir eine Reihe von Gold—Zinn-Legierungen hergestellt. Es wurde zu dem Zweck Feingold in verschiedenen Proportionen mit von Kahlbaum bezogenem Zinn in evakuiertem Quarz- oder Glasröhren zusammengeschmolzen. Um die Legierungen zu homogenisieren, wurden die goldreichsten derselben bei etwa 750° und die übrigen bei einer Temperatur von etwa 50° unterhalb des Schmelzpunktes längere Zeit gehalten. Durch Feilen oder Reiben wurden sie dann zum Teil in Pulverform übergeführt und zuletzt durch kurzdauerndes Erhitzen in evakuierten Glasröhren zum Rekristallisieren gebracht.

Von den pulverförmigen Präparaten wurden Röntgenphotogramme aufgenommen, wobei drei von Phragmén[1]) konstruierte Fokusierungskameras zur Verwendung gelangten. Es wurde dabei $Fe-K$-Strahlung benutzt ($\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}932$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}936$ Å, $\lambda_\beta = 1{\cdot}753$ Å).

Aus der in Fig. 1 reproduzierten Photogrammreihe ersieht man, dass vier intermediäre Phasen im System auftreten. Ausser den von Vogel gefundenen Kristallarten $AuSn$, $AuSn_2$ und $AuSn_4$ ist noch eine vierte vorhanden. Wahrscheinlich ist es diese, die sich auf Matthiessens Leitfähigkeitskurve zu erkennen gegeben hat, obwohl sie nicht als eine Verbindung Au_4Sn bezeichnet werden kann. Ihr Homogenitätsgebiet umfasst tatsächlich ein Intervall der Konzentrationsskala, das bei einem etwas niedrigeren Zinngehalt als 20 Atomproz. liegt.

Eine Übersicht über das System ergibt das schematische Zustandsschaubild der Fig. 2. Die drei von Vogel gefundenen Phasen haben offenbar sehr enge Homogenitätsgebiete; eine Verschiebung ihrer Interferenzen beim Überschreiten derselben kann nicht vermerkt werden. Es erscheint daher am zweckmässigsten, sie schlechthin mit den betreffenden chemischen Formeln zu bezeichnen. Die vierte intermediäre Kristallart hat ein verhältnismässig ausgedehntes Homogenitätsintervall und kann, wie wir im folgenden sehen werden, kaum als eine bestimmte chemische Verbindung aufgefasst werden. Ihr Gitter ist vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung. Sie wird im folgenden mit β bezeichnet.

Dass die Gesamtzahl der im System auftretenden Phasen durch die Röntgenanalyse jetzt endgültig festgestellt worden ist, mag als

[1]) Vgl. A. Westgren, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. Inst. Met. Div. 1931.

auptergebnis der Untersuchung bezeichnet werden. Die Photo-ammreihe der Fig. 1 zeigt, dass die Interferenzreihen der sechs ristallarten des Systems sich bei Änderung der Zusammensetzung kzessiv ablösen.

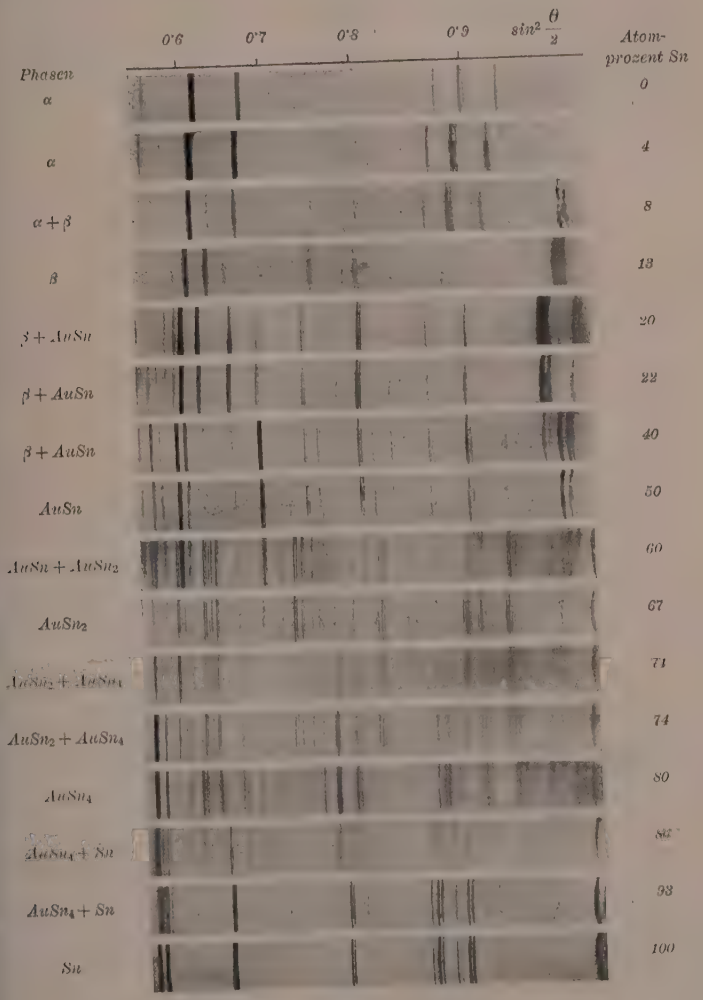


Fig. 1.

Pulverphotogramme von Gold—Zinn-Legierungen. *Fe*—*K*-Strahlung.

Die Röntgenanalyse ist in anderer Hinsicht leider nur ziemlich unvollständig gelungen. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, sind die Pulverphotogramme der Verbindungen $AuSn_2$ und $AuSn_4$ sehr linienreich, was auf verwickelte Strukturen hindeutet. Wir haben uns vergeblich bemüht, Einzelkristalle dieser Phasen herzustellen, und da es uns also nicht gelungen ist LAUE- und Drehphotogramme derselben aufzunehmen, haben wir ihre quadratischen Formen nicht finden können.

Aus den Röntgendaten der übrigen Phasen, die einfach gebaut sind, hat sich folgendes ergeben.

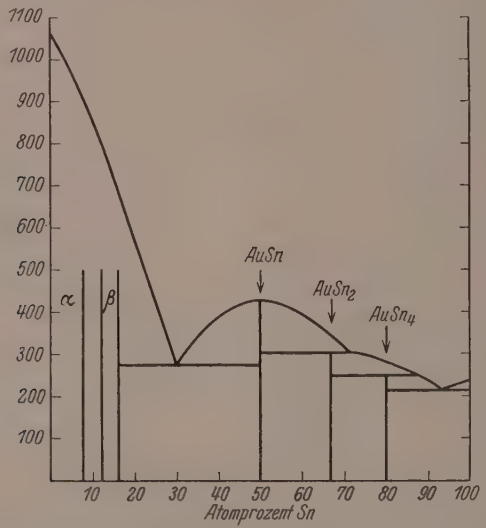


Fig. 2. Schematisches Zustandsschaubild des Gold—Zinn-Systems.

Das flächenzentriert kubische Gitter der Goldphase, die im Diagramm der Fig. 2 mit α bezeichnet ist, nimmt mit steigendem Zinngehalt an Grösse zu. Die Kantenlänge des Elementarkubus hat für reines Gold eine Länge von 4·070 Å, beträgt bei 4·1 Atomproz. Zinn 4·086 Å und wird bei der Sättigungsgrenze (Rekristallisationstemperatur 750°) 4·098 Å. Wenn die Variation des Parameters in erster Annäherung als linear betrachtet werden mag, berechnet sich die Sättigungsgrenze bei der fraglichen Rekristallisationstemperatur zu etwa 7·5 Atomproz. Zinn.

Von der β-Phase wurden zwei homogene Legierungen mit 12· bzw. 15·5 Atomproz. Zinn hergestellt. Ihre Photogramme stimmen in

ler Hinsicht mit dem Interferenzbild eines Gitters hexagonaler chtester Kugelpackung überein. Die Photogramme enthalten keine erschüssigen Linien, weshalb es wahrscheinlich ist, dass die beiden omarten auf die Gitterpunkte statistisch verteilt sind. Die Para- terwerte a_1, Kantenlänge der Basisfläche, und a_3, Höhe des Ele- ntarprismas, sind zusammen mit den entsprechenden Grössen der t Gold bzw. Zinn gesättigten Phase in Tabelle 1 eingetragen. Aus g. 3, wo die Werte in einem Diagramm dargestellt sind, kann man ter Voraussetzung linearer Variation der Parameter die Sättigungs- nzen der Phase bei der Rekristallisationstemperatur 225° ent- hmen. Es werden die Konzentrationswerte 12 und 16 Atomproz. nn gefunden.

Tabelle 1. Variation der Gitterparameter der β-Phase.

Atomprozent *Sn*	a_1 in Å	a_3 in Å	$\frac{a_3}{a_1}$
8·0	2·896	4·776	1·649
12·7	2·902	4·775	1·646
15·5	2·928	4·763	1·627
20·8	2·932	4·761	1·624

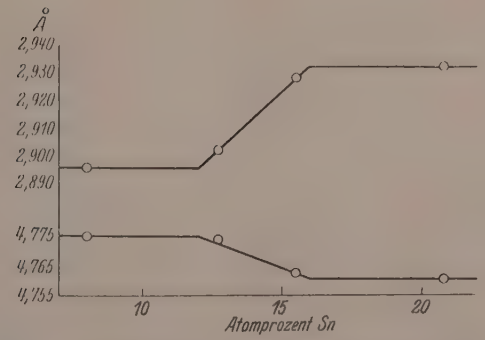


Fig. 3. Änderung der Gitterdimensionen der β-Phase.

Wie aus der letzten Spalte der Tabelle 1 ersichtlich ist, vermindert h das Achsenverhältnis der β-Phase mit steigendem Zinngehalt n 1·649 bis hinab zu 1·624. Es ist also innerhalb eines Teils des mogenitätsgebietes grösser und innerhalb eines anderen kleiner als r sich bei sphärischer Form der Atome ergebende Wert $2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1{\cdot}633$.

Die Grenze zwischen diesen beiden Teilgebieten dürfte nach d Kurven der Fig. 3 bei etwa 14·2 Atomproz. Zinn liegen.

Betreffs der Phase *AuSn* hat sich eine Bestätigung der Angab von Owen und Preston ergeben. Diese Kristallart hat Nickelarseni struktur. Für die Gitterparameter wurden die folgenden Werte g funden: $a_1 = 4{\cdot}314$ Å, $a_3 = 5{\cdot}512$ Å, $\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}278$. Eine Verschiebung d Interferenzlinien kann bei dem Überschreiten des Homogenität gebietes nicht beobachtet werden (Fig. 1); das Intervall, innerha dessen die Phase homogen ist, muss also eng sein.

Zusammenfassung.

Aus einer Röntgenanalyse des Gold—Zinn-Systems hat sich e geben, dass in demselben ausser den von R. Vogel gefundenen Ve bindungen *AuSn*, $AuSn_2$ und $AuSn_4$ noch eine vierte intermediä Phase vorhanden ist. In einem Konzentrationsintervall von etw 12 bis 16 Atomproz. Zinn tritt eine Kristallart homogen auf, der Atome in hexagonaler dichtester Kugelpackung angeordnet sind. D beiden Atomarten scheinen auf die Gitterpunkte statistisch vertei zu sein. Die Gitterdimensionen nehmen mit steigendem Zinngeha innerhalb des Homogenitätsgebietes kontinuierlich zu. Wenn d Phase bei 225° mit Gold gesättigt ist, beträgt die Kantenlänge der Basisfläche im Elementarprisma 2·896 Å und die Höhe a_3 de selben 4·776 Å $\left(\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}649\right)$, bei der anderen Sättigungsgrenze ist b derselben Temperatur $a_1 = 2{\cdot}932$ Å und $a_3 = 4{\cdot}761$ Å $\left(\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}624\right)$.

Betreffs der Verbindung *AuSn* konnte die Angabe von E. A. Owe und G. D. Preston, dass die Struktur dieser Phase vom Nicke arsenidtypus ist, bestätigt werden. Die Gitterparameter ergaben sic zu $a_1 = 4{\cdot}314$ Å und $a_3 = 5{\cdot}512$ Å $\left(\frac{a_3}{a_1} = 1{\cdot}278\right)$. Diese Phase hat e enges Homogenitätsgebiet.

Die Pulverphotogramme von $AuSn_2$ und $AuSn_4$ haben sich a sehr linienreich erwiesen, was auf verwickelte Strukturen dies Phasen hindeutet. Ihre quadratischen Formen konnten nicht fes gestellt werden.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Metallographisches Institut.
Juni 1931.

Die elektro-optische Kerr-Konstante flüssiger und gelöster Substanzen und die Art und Ursache der gegenseitigen Beeinflussung und Orientierung der Moleküle im flüssigen Zustand. I[1]).

Von

Günther Briegleb.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 31.)

Es werden gemäss dem Des Coudreschen Prinzip nach dem Vorbilde eines von ·on angegebenen Kompensationsverfahrens die elektro-optischen Kerr-Konnten der reinen, unverdünnten Substanzen Äthyläther, Benzol, Chloroform, ·ptan, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und *m*-Xylol bestimmt. Ausserdem ·rden die Kerr-Konstante, die Dielektrizitätskonstante, der Brechungskoeffizient d die Dichte von Lösungen von Aceton, Äthyläther, Chloroform, Schwefelkohlenoff und Benzol in Heptan gemessen. Die aus dem Vergleich der von Lyon und der vorliegenden Arbeit gemessenen Kerr-Konstanten mit denen von Leiser messenen sich ergebenden Abweichungen werden diskutiert. Die für verschiedene ›nzentrationen aus den Lösungen in Heptan berechneten Kerr-Konstanten der ösen Stoffe werden auf den unendlich verdünnten Zustand extrapoliert und die erhaltene Kerr-Konstante des gelösten Stoffes in unendlich verdünnten Lösungen t der im Gaszustand gemessenen verglichen. Zugleich wurde in diesem Zusammenng aus der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der Kerr-Konstanten ge·er Stoffe und der Änderung der Anisotropie der Polarisierbarkeit eines Molels beim Übergang vom Gas in den flüssigen Zustand näher auf den Mechanismus d die Ursache der gegenseitigen Beeinflussung und Orientierung der dipollosen d der Dipolmoleküle in ihren Lösungen und im flüssigen Zustand eingegangen.

I. Einleitung.

Zur Klärung der Frage nach dem polaren Aufbau organischer, ›möopolarer Moleküle hat sich, wie die zahlreichen, in den letzten ihren ausgeführten Dipolmomentbestimmungen gezeigt haben, die

[1]) Der Plan zur vorliegenden Arbeit und die ersten Vorarbeiten (Beschaffung n Mitteln usw.) geschah in Zusammenhang mit den gemeinsamen Arbeiten mit L. Wolf (vgl. K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, Z. physikal. Ch. (B) 202, Anm. 3. 1929).

Debyesche Dipoltheorie als besonders fruchtbar erwiesen[1]). Jedoch genügt die Kenntnis des Dipolmoments allein nicht, um hinreichend den Zusammenhang zwischen elektrischem Aufbau eines Moleküls und seinem chemisch-physikalischen Verhalten zum Ausdruck zu bringen. Weit mehr als auf Grund des Dipolmoments allein gibt eine Verknüpfung der Molarrefraktion (Polarisierbarkeit), der Depolarisation des Streulichtes und des elektro-optischen Kerr-Effekts (Anisotropie der Polarisierbarkeit und Lage des Moments zur Richtung grösster Polarisierbarkeit) Aufschluss über die elektrische Struktur homöopolarer Moleküle[2]).

Eine quantitative Auswertung der experimentellen Daten über die Lichtzerstreuung und den elektro-optischen Kerr-Effekt ist aber vorläufig nur auf Grund von Messungen an Gasen und Dämpfen möglich, da nur hier die von Langevin, Born, Gans und Debye[3]) aufgestellten Theorien exakte Gültigkeit haben. Bei reinen, unverdünnten Flüssigkeiten sind vorläufig vor allem wegen der Unsicherheit bezüglich des inneren Feldes und der Assoziation nur allgemeine Schlüsse mehr qualitativer Natur möglich.

Bei Messungen an Gasen und Dämpfen ist man im wesentlichen auf Stoffe angewiesen, die bei Zimmertemperatur einen für Messungen der elektro-optischen Kerr-Konstanten genügenden Dampfdruck besitzen. Jedoch sind in letzter Zeit auch Messungen an Dämpfen höhersiedender Stoffe (bis 102°) ausgeführt worden [Stuart[4])]. Aber auch hier ist, abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten, die Zahl der für solche Messungen geeigneten Stoffe eine beschränkte. Da es aber wichtig erscheint, die aus der elektro-optischen Kerr-Konstante im Zusammenhang mit anderen Erscheinungen sich ergebenden quantitativen Ergebnisse auf eine möglichst grosse Zahl von Stoffen, auch auf solche, bei denen Messungen im Dampfzustand nicht möglich sind, anzuwenden, soll im folgenden versucht werden, mit Hilfe von Messungen der elektrischen Doppelbrechung an Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln, ähnlich wie bei Bestimmung des Dipolmoments aus

[1]) Vgl. z. B. den Artikel von H. Sack in den Ergebn. d. exakt. Naturw. 8, 307. 1929, ferner P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929, und den demnächst erscheinenden Artikel von K. L. Wolf und O. Fuchs in Freudenberg, Hand- und Hilfsbuch der Stereochemie. [2]) An zusammenfassenden Arbeiten seien genannt: K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 163. 1929; ferner G. Briegleb und K. L. Wolf, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **21**, Heft 3. 1931. [3]) Literatur siehe in den in Anm. 1 zitierten Arbeiten. [4]) H. A. Stuart, Z. Physik **63**, 533. 1930.

lösungen, durch Extrapolation auf den unendlich verdünnten Zu-
and die KERR-Konstante des gelösten Stoffes zu berechnen, die
ieser haben würde, wenn er sich im Gaszustand befände. Ausserdem
ollte hierbei durch Vergleich der aus Lösungen berechneten KERR-
onstante mit der im Gaszustand gemessenen die Frage entschieden
erden, inwieweit das Molekül in sehr verdünnten Lösungen als
lbständiges, von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen unab-
ängiges Individuum behandelt werden darf, und wieweit dies von
er Natur der nichtpolaren Lösungsmittel abhängt. Ferner schien zu
offen, aus einer eventuellen Konzentrationsabhängigkeit der KERR-
onstanten dipolloser Moleküle in dipollosen Lösungsmitteln der
rage einer eventuellen Assoziation (Schwarmbildung) nichtpolarer
oleküle näherzukommen. Über den Mechanismus der Assoziation
on Dipolmolekülen lassen sich auf Grund der Konzentrations-
bhängigkeit der Molarpolarisation Aussagen machen[1]).

II. Messungen der elektro-optischen Kerr-Konstanten.

1. Grundlagen und Prinzip der Messmethode.

Die Messungen der elektro-optischen KERR-Konstanten wurden ge-
äss dem DES COUDRESschen[2]) Prinzip nach dem Vorbilde eines von
YON[3]) angegebenen Verfahrens ausgeführt. Hierbei wird der in einer
ls Messzelle dienenden KERR-Zelle erzeugte Gangunterschied des
nkrecht und parallel zum Feld schwingenden Lichtes durch einen
weiten mit CS_2 als Vergleichssubstanz gefüllten, zum ersten drehbar
ngeordneten Kompensationskondensator durch geeignete Drehung
ompensiert, wobei an beiden Kondensatoren die gleiche Spannung
gt. Dieses Verfahren wurde der von SCHMIDT[2]), LEISER[2]) und an-
eren angewandten Kompensationsmethode, bei der eine Kompensa-
on der Phasendifferenz des durch den Messkondensator gegangenen
ichtes durch Plattenabstandänderung im Kompensationskonden-
ator erreicht wird, vorgezogen, da man an der prinzipiellen Anwend-
arkeit und Eindeutigkeit dieser Methode Bedenken haben kann (vgl.
.106ff.). Ausserdem sind beim LYONschen Verfahren[3]) die apparativen
onstruktiven Schwierigkeiten wesentlich geringer.

[1]) Über den Zusammenhang zwischen Assoziation von gelösten Dipolmole-
ülen und Änderung der Molarpolarisation vgl. P. DEBYE (Polare Molekeln, Leipzig
929). [2]) DES COUDRES, Verh. Ges. Naturw. u. Ärzte, 65. Versammlung, 2. Teil,
. 67. 1893. Vgl. ausserdem W. SCHMIDT, Ann. Physik (4) **7**, 142. 1902. K. LEISER,
bh. Bunsen-Ges., Nr. 4. 1910. [3]) LYON, Ann. Physik (4) **46**, 762. 1915.

Was die Deutung des Kompensationsvorgangs anbetrifft, so schreibt Lyon[1]) dazu folgendes: „Die elektrische Doppelbrechung nimmt bei gleichbleibendem Felde von einem maximalen Wert, wenn die Polarisationsebene des Lichtes mit den Kraftlinien des Feldes einen Winkel von 45° bildet, bis zum Wert Null ab, wenn die Kraftlinien der Polarisationsebene parallel werden ..." „Muss nun der Drehkondensator um einen Winkel α gedreht werden, wobei α den Winkel zwischen der Polarisations- und der Plattenebene bedeutet, um den entgegengesetzten Gangunterschied des ersten Kompensators zu kompensieren, so ist dieser gleich dem maximalen Gangunterschied des Drehkondensators mal einer Funktion des Winkels α, wobei $f(\alpha)$ je nach der Stellung des Kompensators zwischen den Werten 1 und 0 liegt."

Ist der von der ersten und zweiten Zelle herrührende relative Gangunterschied des senkrecht und parallel zur Feldrichtung schwingenden Lichtes

$$\delta_m = \frac{B_m l_m V^2}{d_m^2} \quad \text{und} \quad \delta_D = \frac{B_D \cdot l_D \cdot V^2}{d_D^2},$$

so ist im Falle der Kompensation nach Lyon

$$\frac{B_m \cdot l_m V^2}{d_m^2} = \frac{B_D \cdot l_D V^2}{d_D^2} f(\alpha), \tag{1}$$

d_m und d_D, l_m und l_D sind die Plattenabstände und Schichtlängen in der Mess- und Kompensatorzelle. B_m und B_D sind die Kerr-Konstanten der unbekannten und Vergleichssubstanz. V ist die Spannung. δ ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{2\pi l}{\lambda_v}(n_p - n_s) = B 2\pi l E^2, \tag{2}$$

n_p und n_s sind die Brechungskoeffizienten des parallel und senkrecht zum Felde schwingenden Lichtes, λ_v ist die Wellenlänge im Vakuum und $E = \frac{V}{d}$ die äussere Feldstärke. Aus (1) lässt sich B_m berechnen. Der Wert $f(\alpha)$ wurde von Lyon experimentell mittels eines besonderen Eichverfahrens bestimmt, indem er in Kondensator M und D die gleiche Substanz füllte und die für verschiedene Einstellungen α des Drehkondensators D die im Kondensator M erzeugte Phasendifferenz

[1]) Lyon, loc. cit., S. 768.

durch ein bestimmtes Spannungsverhältnis $\frac{V_D}{V_m}$ am Kondensator M und D kompensierte. Es ist dann:

$$f(\alpha) = \frac{l_m d_D^2 V_m^2}{l_D d_m^2 V_D^2}. \tag{3}$$

Die von Lyon gegebene Deutung des Kompensationsvorgangs unter der Annahme, dass die Doppelbrechung im elektrischen Felde von dem Winkel α der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes mit den Kraftlinien des Feldes abhängt, muss als irrtümlich bezeichnet werden. Bei einer richtigen Deutung der vorliegenden Verhältnisse erübrigt sich, wie wir im folgenden sehen werden, die experimentelle Bestimmung eines Zellenfaktors. Die Berechnung von $f(\alpha)$ ergibt sich auf Grund folgender Überlegung (vgl. hierzu Fig. 1).

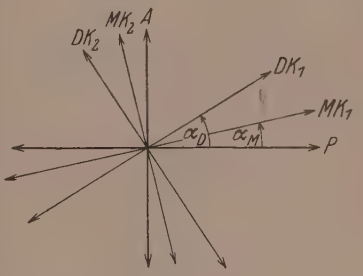


Fig. 1.

In Fig. 1 sind P und A die Schwingungsrichtungen im Polarisator und Analysator. MK_1 und MK_2 bzw. DK_1 und DK_2 sind die Schwingungsrichtungen des parallel und senkrecht zum Felde schwingenden Lichtes in der Messzelle und im Drehkondensator. α_D und α_m sind die Winkel zwischen den Feldrichtungen in den Kondensatoren D und M und der Schwingungsrichtung im Polarisator. Der Lichtvektor

$$S_P = S_0 \cos(\nu t - \varrho)$$

des im Polarisator linear polarisierten Lichtes wird im Messkondensator MK elliptisch polarisiert mit den Lichtvektorkomponenten

$$S_{MK_1} = S_0 \cos\alpha_m \cos(\nu t - \varrho),$$
$$S_{MK_2} = -S_0 \sin\alpha_m \cos(\nu t - \varrho - \delta_m).$$

Die Komponenten des aus dem Drehkondensator D austretenden elliptisch polarisierten Lichtes sind:

$$S_{DK_1} = S_0 \cos\alpha_m \cos(\alpha_D - \alpha_m) \cdot \cos(\nu t - \varrho) - S_0 \sin\alpha_m \sin(\alpha_D - \alpha_m) \cos(\nu t - \varrho),$$
$$S_{DK_2} = -S_0 \cos\alpha_m \sin(\alpha_D - \alpha_m) \cos(\nu t - \varrho - \delta_D)$$
$$- S_0 \sin\alpha_m \cos(\alpha_D - \alpha_m) \cos(\nu t - \varrho - \delta_m - \delta_D).$$

Der aus dem Analysator austretende Lichtvektor ist:

$$S_A = S_{DK_1} \sin\alpha_D + S_{DK_2} \cos\alpha_D.$$

Seine Intensität ist:

$$J = \frac{1}{T}\int_0^T S_A^2\, dt$$

(T = Schwingungsdauer). Die Integration ergibt nach FRESNEL[1]):

$$J = \frac{a^2}{2}\left[\left(\sin 2\alpha_m \sin\frac{\delta_m}{2}\right)^2 + \left(\sin 2\alpha_D \sin\frac{\delta_D}{2}\right)^2 + 2\sin 2\alpha_m \sin\alpha_D \sin\frac{\delta_m}{2}\sin\frac{\delta_D}{2}\left(\cos\frac{\delta_m}{2}\cos\frac{\delta_D}{2} - \sin\frac{\delta_m}{2}\sin\frac{\delta_D}{2}\cos 2(\alpha_D - \alpha_m)\right)\right]$$

woraus folgt, dass die Intensität des aus dem Analysator und Polarisator austretenden Lichtes Null ist, wenn

$$\sin 2\alpha_m \sin\frac{\delta_m}{2} = \sin 2\alpha_D \sin\frac{\delta_D}{2} \tag{4}$$

ist. Unter Berücksichtigung, dass die Feldrichtung im Messkondensator und die Schwingungsrichtung im Analysator miteinander einen

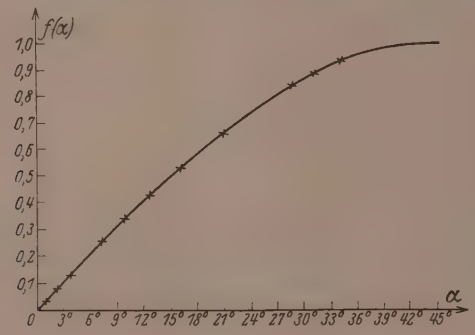


Fig. 2.

Winkel von 45° bilden, und dass die in den beiden Kondensatoren erzeugten Phasendifferenzen sehr klein sind[2]), können wir für Gleichung (4) schreiben:

$$\delta_m = \delta_D \sin 2\alpha_D$$

oder nach Gleichung (2)

$$\frac{l_m}{d_m^2}\cdot B_m = \sin 2\alpha_D \frac{l_2' B_D}{d_D^2}, \tag{5}$$

[1]) FRESNEL. Ann. Chim. et Physique (2) **17**, 172, 1821. Oeuvr. compl. **1**, 620. 1866. Ferner vgl. auch SZIVESSY, Handb. d. Physik **19**, 924. 1928. [2]) Dies kann stets erreicht werden, indem man nicht zu hohe Spannungen zum Messen verwendet.

woraus B_m berechenbar. Ferner folgt für den LYONschen Zellenfaktor nach Gleichung (5) und (3)

$$f(\alpha) = \frac{d_D^2 l_m V_m^2}{d_m^2 l_D V_D^2} = \sin 2\alpha_D. \qquad (6)$$

In der Tat lassen sich die von LYON gemessenen $f(\alpha)$ durch die Funktion $\sin 2\alpha$ innerhalb der von LYON angegebenen Fehlergrenze darstellen, wie Fig. 2 zeigt. Ausserdem haben wir Kontrollmessungen angestellt derart, dass Messzelle und Kompensatorzelle mit gleicher Substanz gefüllt wurden und der gemessene Winkel mit dem nach Gleichung (6) berechneten verglichen wurde. Es ergab sich unabhängig von der Natur der Substanz stets gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung.

Dadurch, dass auf die beschriebene Weise eine Zellenfaktorbestimmung sich erübrigt, erfährt die LYONsche Methode eine sehr weitgehende Vereinfachung.

2. Versuchsanordnung.

Das Bild einer als Lichtquelle dienenden Quecksilberbogenlampe Q wird mittels der Linse L_1 durch das Filter[1]) Fi hindurch auf den Kreuzspalt S_1 (Durchmesser etwa $^2/_{10}$ bis $^3/_{10}$ mm) verkleinert abgebildet. Vom Kreuzspalt S_1 entwirft die Linse L_2 ein schwach vergrössertes Bild in die Ebene des Halbschattensystems HS und kann mit dem

Fig. 3.

Fernrohr Fe beobachtet werden. In dem Strahlengang befinden sich das als Polarisator dienende Nicol N_P und eine Blende S_2. N_1 ist der Analysator. Die Messzelle und die Kompensatorzelle MK und DK sind symmetrisch zum Strahlengang so justiert, dass das Lichtstrahlenbündel die Kondensatorplatten nicht berührt. Als Halbschattensystem wurde eine nach dem von LEISER[2]) angegebenen Prinzip konstruierte Vorrichtung benutzt.

[1]) Als Filter sind die von Zeiss hergestellten für die grüne und gelbe Quecksilberlinie verwandt worden. [2]) LEISER, loc. cit.

Der Bau der zur Messung verwandten KERR-Zelle geht aus Fig. 4 hervor. In dem genau planparallel geschliffenen Glasrohr R_1 werden vergoldete oder vernickelte, genau aufeinander eingeschliffene Kondensatorplatten L durch Quarzplättchen D[1]) voneinander getrennt und

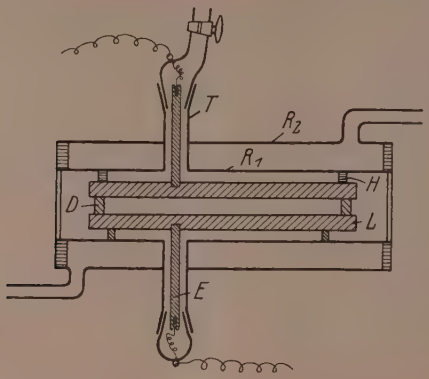


Fig. 4.

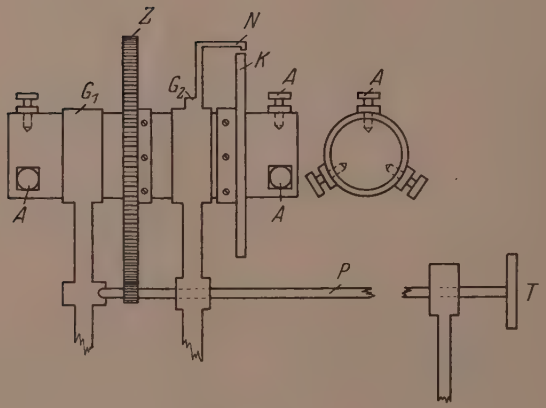


Fig. 5.

durch Rundfedern H in ihrer Lage fixiert. Die Ansätze T dienen zum Einfüllen der Flüssigkeit und zugleich zur Einführung der Elek-

[1]) Bei Verwendung von Glas, vor allen Dingen von Glasstreifen, macht sich oft eine erhebliche Leitfähigkeit an der Glasoberfläche bemerkbar, die zu abweichenden Resultaten führt.

oden. Durch den Aussenmantel R_2 wird aus einem Thermostaten nau temperiertes Öl[1]) hindurchgepumpt.

Die eine zur Kompensation dienende KERR-Zelle DK wurde in ner Drehtrommel der in Fig. 5 gezeichneten Form mittels der hrauben A justiert. Die Verbindung der Schrauben mit der KERR-lle geschah durch Hartgummiklötzchen. Der Drehkondensator nnte mittels der Zahnradübertragung Z durch Drehen der Spindel T den Ringen G_1 und G_2 gedreht werden[2]). Die Drehung wurde am eilkreis K mit Nonius N abgelesen. Die ganze Anordnung war auf ner Zeissschen optischen Bank auf Reitern montiert.

Die zur Untersuchung verwandten Substanzen waren mit Ausahme von *m*-Kresol Kahlbaumsche Präparate reinst pro analysi, und urden noch alle nach den üblichen Methoden gereinigt.

3. Messergebnisse.

Die an den flüssigen, unverdünnten Substanzen gemessenen KERR-onstanten B sind zusammen mit denen von LYON und BECKER[3]) ach der Drehkompensationsmethode (Methode 2) und von LEISER[4]) ach der Plattendistanzkompensationsmethode (Methode 1) gemesnen Daten in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle Werte beziehen sich uf $t = 20°$, indem, soweit Messungen bei anderen Temperaturen vorgen, mit einem Temperaturfaktor von etwa 0·5 %[5]) auf 20° umerechnet wurde. Da LEISER nur bei $\lambda = 636$ gemessen hat, wurden e Werte für $\lambda = 546$, aus denen für $\lambda = 636$ unter Zugrundelegung er von LYON, BECKER und SZIVESSY-DIRKESMANN[6]) gemessenen Disersion der KERR-Konstanten berechnet. Bei Heptan und Benzol, ei denen keine Dispersionsmessungen vorliegen, wurde angenommen, ass diese ähnliche Dispersion zeigen wie Hexan, Tetrachlorkohlenoff, Äthylbenzol usw., was aus der sehr ähnlichen Wellenlängenbhängigkeit der genannten Stoffe unter sich hervorzugehen scheint. ie Umrechnung der Relativwerte auf die Absolutwerte geschah mit ilfe der von LYON für verschiedene Wellenlängen gemessenen KERR-onstanten des Schwefelkohlenstoffs.

[1]) Bei Verwendung von Wasser als Heizflüssigkeit besteht die Gefahr, dass ne Entladung durch die Glaswand in das Wasser stattfindet, die die Zelle zerstört. Die zur Führung der Ringe G_1 und G_2 dienenden Führungsringe sind der Einchheit halber in Fig. 5 nicht gezeichnet worden. [3]) LYON, loc. cit. G. BECKER, nn. Physik (4) **76**, 849. 1925. [4]) LEISER, loc. cit. [5]) LEISER, loc. cit., S. 32. . KÜRTEN, Physikal. Z. **32**, 252. 1931. [6]) SZIVESSY-DIERKESMANN, Ann. Physik) **3**, 507. 1929.

Tabelle 1.

Substanz	$B_{\lambda=546} \cdot 10^7$			$B_{\lambda=636} \cdot 10^7$	
	Leiser	Lyon-Becker	Briegleb	Leiser	Lyon-Becker
Äthyläther	0·670	0·660	0·658	0·577	0·567
Äthylbenzol	0·890	0·815	—	0·758	0·675
Benzol[1]	0·452	—	0·408[1]	0·352	—
a-Brombenzol	11·91	11·58	—	9·83	9·50
Chloroform	3·23	3·13	3·08	2·94	2·80
Heptan	0·124	—	0·0649	0·0963	—
Hexan	0.0656	—	0·0514	0·0512	—
Schwefelkohlenstoff	—	3·55	—	—	2·96
Tetrachlorkohlenstoff	0·0884	—	0.0714	0·0689	—
Toluol	0·838	0·810	0·835	0·712	0·685
m-Xylol	0·844	0·933	0·809	0·711	0·796

Ein Vergleich der von Leiser nach Methode 1 mit denen von Lyon-Becker und uns nach Methode 2 gemessenen Kerr-Konstanten ergibt eine einigermassen befriedigende Übereinstimmung für Äthyläther, Chloroform und Toluol. Bei den anderen Substanzen dagegen zeigt sich, dass die von Leiser gemessenen Werte grösser sind als die von Lyon-Becker und uns nach der Methode 2 gemessenen und zwar tritt dieser Unterschied besonders augenscheinlich bei Substanzen mit kleinen Kerr-Konstanten hervor (Abweichungen zwischen 10 und 20%).

Zur Erklärung dieses Befundes könnte man einmal die Tatsache heranziehen, dass Leiser, wie er ausdrücklich hervorhebt, seine Substanzen keiner besonderen Reinigung unterzogen hat. Es ist aber zu beachten, dass Verunreinigungen, so weit sie nicht solcher Art sind, dass sie eine stärkere Leitfähigkeit hervorrufen[2]), nur relativ wenig ausmachen, da sich in Mischungen die Kerr-Konstante annähernd additiv verhält und man somit zur Erklärung obiger Abweichungen mit erheblichen Verunreinigungen zu rechnen hätte[3]). Hingegen ist es viel wahrscheinlicher, an eventuelle methodische Unzulänglichkeiten der Methode 1 zu denken. Wie Dillon[4]) ausführlich am Beispiel des

[1]) Dillon findet mit einer ganz anderen Messmethode, als wie die von Leiser und Lyon verwendete, denselben Wert wie wir: 0·417 (G. J. Dillon, Z. Physik **61**. 386. 1930, vgl. auch die Ausführungen S. 99ff.). [2]) Dies würde durch Schlierenbildung sich deutlich kundtun. [3]) Über die Natur der möglichen Verunreinigungen lassen sich bei den einzelnen Substanzen natürlich Aussagen machen. [4]) Dillon, loc. cit.

trobenzols gezeigt hat und wie auch von anderer Seite des öfteren tont worden ist, ist das Feld zwischen den Kondensatorplatten der ERR-Zelle keineswegs homogen, sondern im Falle von Wechselstrom das Feld in der Nähe der Elektroden stärker als in der Mitte; bei eichstrom kann das Feld an der Kathode bis doppelt so stark sein e an der Anode.

Der Spannungsabfall wird vom Plattenabstand abhängen, und ar wird die effektive Feldstärke in dem vom Lichtstrahl durchtzten mittleren Teil des Raumes zwischen den Kondensatorplatten h ändern je nach dem Plattenabstand. Durchsetzt also der Lichtrahl die Mitte der Plattendistanzen der Messzelle und der Kompnsatorzelle, so kann die auf das vom Lichtstrahl getroffene Molekül rkende effektive Feldstärke in der Messzelle und in der Kompentorzelle sehr verschieden sein, je nachdem die Plattendistanzen der iden Zellen sehr voneinander abweichen. Dies ist besonders bei einen KERR-Konstanten der Fall. Bei sehr kleinem Plattenabstand nn ausserdem die erhöhte Leitfähigkeit und der mangelhafte ärmeaustausch Fehler verursachen. Diese Fehlermöglichkeiten llen bei der von uns verwandten LYONschen Methode und bei r von DILLON beschriebenen Relativmethode fort, da mit einem nstanten Plattenabstand in Kondensator DK und MK gearbeitet rd. Bezeichnenderweise findet DILLON, wie bereits erwähnt, für nzol den gleichen Wert wie wir und um $\sim 10\,\%$ kleineren als EISER.

Unseres Erachtens ist es, um den möglichen Einfluss der ungleichen ldverteilung in Messzelle und Kompensatorzelle auszuschalten, notndig, darauf zu achten, dass die Plattenabstände der beiden Zellen cht stark voneinander abweichen und möglichst so gewählt sind, ss das einfallende Lichtstrahlenbündel den Zellenquerschnitt in iden Zellen gleichmässig ausfüllt. Man bekommt dann in der Messlle sowohl als in der Kompensatorzelle einen über den Lichtstrahlenerschnitt gleichmässig verteilten mittleren Effekt.

In Tabelle 2 sind die an den Lösungen für verschiedene Konzentionen gemessenen KERR-Konstanten K [vgl. weiter unten Gleiung (2′)] zusammen mit den gemessenen Dielektrizitätskonstanten ε, n Brechungskoeffizienten n und den Dichten d zusammengestellt. ber die Bedeutung von KM, R und P vergleiche weiter unten. Der dex 12 bezieht sich auf Lösung, 1 auf die gelöste Substanz und 2 f das Lösungsmittel. c_1 ist die Konzentration des gelösten Stoffes in

Tabelle 2.

c_1	d_{12}	n_{12}	ε_{12}	$K_{12} \cdot 10^{12}$	$KM_1 \cdot 10^{12}$	R_1	P_1
			Aceton in Heptan.				
0·03906	0·7159	1·4006	2·167	0·7196	11·30	16·64	154·4
0·07759	0·7166	1·3994	2·402	1·237	10·52	16·34	152·7
0·1172	0·7177	1·3979	2·558	1·937	10·51	16·47	148·2
0·1606	0·7187	1·3967	2·942	2·816	10·18	16·56	141·0
0·1941	0·7196	1·3955	3·191	3·695	10·11	16·49	137·4
Aceton . . .	0·7904	1·3601	21·40	—	—	26·22	64·0
			Äthyläther in Heptan.				
0·08474	0·7149	1·3995	2·055	0·145	— 1·29	22·8	55·7
0·1254	0·7148	1·3979	2·105	0·0845	— 1·30	22·6	55·7
0·1887	0·7147	1·3956	2·193	— 0·0147	— 1·29	22·6	55·4
0·2365	0·7147	1·3933	2·238	— 0·0937	— 1·29	22·7	55·3
0·2515	0·7146	1·3927	2·293	— 0·1199	— 1·27	22·6	55·3
0·4558	0·7144	1·3835	2·636	— 0·518	— 1·155	22·5	55·2
Äthyläther .	0·7139	1·3552	4·355	— 2·653	0·851	22·55	54·7
			Chloroform in Heptan.				
0·09149	0·7510	1·4041	2·055	— 0·0842	— 3·77	24·5	49·8
0·1628	0·7802	1·4056	2·140	— 0·429	— 3·99	24·3	49·9
0·2395	0·8190	1·4077	2·253	— 0·798	— 3·84	23·4	49·8
0·3927	0·8850	1·4103	2·450	— 1·319	— 3·04	23·9	48·7
0·4052	0·8992	1·4123	2·480	— 1·674	— 3·51	23·3	48·5
0·4721	0·9428	1·4145	2·606	— 2·110	— 3·37	23·2	47·7
Chloroform .	1·488	1·4463	5·18	—11·53	— 2·24	21·4	46·8
			Schwefelkohlenstoff in Heptan.				
0·1014	0·7360	1·4120	1·973	0·709	4·84	22·0	—
0·1523	0·7500	1·4161	1·990	0·957	4·76	21·8	—
0·2097	0·7695	1·4230	2·010	1·293	4·86	21·5	—
0·3375	0·8002	1·4360	2·041	1·866	4·31	22·0	—
0·3690	0·8070	1·4375	2·050	2·078	4·37	21·9	—
0·4995	0·8701	1·4637	2·128	3·178	4·41	21·3	—
Schwefelkohlenstoff	1·2632	1·6380	2·63	1·185	4·11	21·8	—
			Benzol in Heptan.				
0·1498	0·7292	1·4112	1·980	0·405	1·25	26·2	—
0·2682	0·7432	1·4192	2·007	0·533	1·19	26·4	—
0·4712	0·7692	1·4345	2·055	0·770	1·14	26·3	—
0·6032	0·7910	1·4488	2·103	0·938	1·08	26·3	—
0·7251	0·8110	1·4645	2·155	1·110	1·04	26·6	—
0·8649	0·8421	1·4815	2·205	1·270	0·95	26·4	—
Benzol	0·8781	1·5054	1·280	1·481	0·895	26·4	—

Molenbrüchen $c_1 = \frac{a}{a+b}$, wenn a und b die Anzahl Mol gelöster Substanz und Lösungsmittel in der Mischung sind. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ε wurde nach dem PREUNER-PUNGschen Schwebungsverfahren, wie es von K. L. WOLF[1]) angewandt und beschrieben worden ist, ausgeführt. Die Brechungskoeffizienten wurden mit dem grossen PULFRICHschen Refraktometer gemessen. Alle Messdaten beziehen sich auf 20°, n und K auf die Wellenlänge $\lambda = 546$.

III. Über die Kerr-Konstante gelöster Stoffe.

1. Berechnung der Kerr-Konstante gelöster Stoffe. Die „molare Kerr-Konstante".

Zur Berechnung der KERR-Konstanten gelöster Stoffe geht man am besten von der auf Grund der Orientierungstheorie von LANGEVIN und BORN aufgestellten Formel in der Formulierung von DEBYE[2]) aus. Es ist

$$\frac{n_p - n_s}{n} = B \frac{\lambda_v}{n} E^2 = K E^2. \tag{2'}$$

Nach der Orientierungstheorie ist[3]):

$$K = \frac{(n^2+2)^2}{n^2} (\varepsilon+2)^2 \cdot N \frac{\pi}{27} (\Theta_1 + \Theta_2), \tag{7}$$

N ist die Zahl Molekeln pro Kubikzentimeter, Θ_1 und Θ_2 sind molekulare Konstanten:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 K T}[(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)],$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 K^2 T^2}[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)].$$

Die a_i sind die Tensorkomponenten des die Beweglichkeit der Ladung im elektrostatischen Feld charakterisierenden Deformationsellipsoids bezogen auf ein molekülfestes Koordinatensystem. Die b_i sind die entsprechenden Grössen für den Fall des Wechselfeldes und die μ_i die Komponenten des permanenten Moments ebenfalls bezogen auf das molekülfeste Koordinatensystem.

[1]) K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) 2, 39. 1928. [2]) Vgl. P. DEBYE, Handb. d. Radiologie 6, 597. 1925, ferner die auf S. 98, Anm. 2 zitierten Arbeiten. [3]) Bezüglich der Unsicherheit des bei Flüssigkeiten das innere Feld charakterisierenden Faktors $\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ vgl. Anm. 2, S. 110.

Für Gleichung (7) können wir schreiben:

$$K\left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \frac{1}{(\varepsilon+2)^2}\frac{M}{d} = N_L \frac{\pi}{27}(\Theta_1+\Theta_3) = MK. \qquad (8$$

Die Grösse MK bezeichnen wir als „molare KERR-Konstante". Die molare KERR-Konstante hängt nur von den für den polaren Aufba der Moleküle charakteristischen molekularen Konstanten a_i, b_i und μ ab, und ist bei konstanter Temperatur unabhängig von der Dichte In MK ist der Einfluss des Brechungskoeffizienten und der Dielektr zitätskonstanten eliminiert und es macht sich nur noch — bei kon stanter Temperatur — der Einfluss der Anisotropie der Polarisierbar keit (Θ_1) und bei Dipolmolekülen ausserdem die Lage des Moment zur Achse der grössten Polarisierbarkeit (Θ_2) geltend. Es empfiehlt sic daher, bei Betrachtungen über den Verlauf der elektro-optischen KERR Konstanten bei flüssigen Substanzen [in homologen Reihen usw.[1]] nicht wie bisher üblich K, sondern MK einer Diskussion zu unterziehen Hierbei ist zu beachten, dass an Flüssigkeiten nach wie vor solche Betrachtungen wegen der Unsicherheit bezüglich des inneren Feldes[2] und der Assoziation[3]), die, wie wir sehen werden, auch bei dipollose Molekülen sich geltend macht, mehr qualitativer Natur sind.

Aber nicht nur bei einer Diskussion über den Verlauf der mole kularen KERR-Konstanten in homologen Reihen usw. bei flüssigen Substanzen gibt die molare KERR-Konstante einen viel eindeutigeren Aufschluss als die KERR-Konstante K, sondern es ist die molekulare KERR-Konstante auch bei der Berechnung der KERR-Konstanten ge löster Stoffe von Wichtigkeit insofern, als sie so wie die Molarrefraktio und Molarpolarisation sich in Lösungen additiv verhalten muss, falls keine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle stattfindet, wodurch eine Änderung der Grössen b_i, a_i und μ_i des Einzelmoleküls bewirkt wird (vgl. die Ausführungen S. 113ff.). Umgekehrt kann aus einer eventuellen Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Kon stanten in Lösungen auf Assoziation geschlossen werden.

---

[1]) Vgl. die Zitate S. 98, Anm. 2. [2]) Die Unsicherheit bezüglich des inneren Feldes bedeutet eine Unsicherheit des Faktors $\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2$ in Gleichung (7). Der Faktor fällt bei einer schwankungstheoretischen Ableitung fort (R. GANS Z. Physik **17**, 353. 1923. M. DIDLANKIS, Ann. Physik **5**, 205. 1930. **6**, 104 1930. Ferner K. L. WOLF, G. BRIEGLEB und H. A. STUART, loc. cit., S. 189 Anm. 1). [3]) Bezüglich des Einflusses der Assoziation vgl. die Ausführungen S. 113ff.

Für Lösungen gilt:

$$K_{12}\left(\frac{n_{12}}{n_{12}^2+2}\right)^2 \frac{1}{(\varepsilon_{12}+2)^2}\frac{M_{12}}{d_{12}} = K_1\left(\frac{n_1}{n_1^2+2}\right)^2 \frac{1}{(\varepsilon_1+2)^2}\frac{M_1}{d_1}c_1 + K_2\left(\frac{n_2}{n_2+2}\right)^2 \frac{1}{(\varepsilon_2+2)^2}\frac{M_2}{d_2}\cdot c_2. \qquad (9)$$

(Über die Bedeutung der Indices und von c, n usw. vergleiche oben.) Indem man den Ausdruck

$$MK_1 = K_1\left(\frac{n_1}{n_1^2+2}\right)^2 \frac{1}{(\varepsilon_1+2)^2}\frac{M_1}{d_1}$$

für verschiedene Konzentrationen berechnet und auf den unendlich verdünnten Zustand extrapoliert, erhält man $(MK_1)_\infty$; aus $(MK_1)_\infty$ ist K_1 berechenbar. Setzt man $\frac{M}{d} = 24{\cdot}0 \cdot 10^3$ bei $t = 20°$ und $n^2 = 1$ bzw. $n^2+2 = \varepsilon+2 = 3$, so ist

$$K_1 = 3{\cdot}36\,(MK_1)_\infty \cdot 10^{-3}.$$

Der so berechnete Wert K_1 sollte mit der im Gaszustand bei 20° gemessenen KERR-Konstante übereinstimmen, soweit man das gelöste Molekül in unendlich verdünnten Lösungen als selbständiges Individuum betrachten kann, unabhängig von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Bevor wir aber die aus Lösungen berechneten und im Gaszustand gemessenen KERR-Konstanten miteinander vergleichen, wollen wir die für verschiedene Konzentrationen gemessenen molaren KERR-Konstanten näher diskutieren.

. Die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Kerr-Konstanten in Heptanlösungen. Vergleich der durch Extrapolation aus unendlich verdünnten Lösungen berechneten Kerr-Konstanten mit der im Gaszustand gemessenen.

Betrachten wir zunächst die in Tabelle 2 aufgeführten Dipolmoleküle Aceton, Äthyläther und Chloroform, so sollte man auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation P_1 und der Molarrefraktion R_1, die auf Molekularassoziation schliessen lässt, eine Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten erwarten. Eine solche ist in der Tat, wie die MK_1-Werte der Tabelle 2 und die $\frac{(MK)_{\text{unverdünnt}}}{(MK)_\infty}$ [$(MK)_{\text{unverdünnt}}$ bedeutet die molare K-Konstante der reinen, unverdünnten Substanz] zeigen, der Fall. Die beobachtete Abnahme der molaren KERR-Konstanten mit der Konzentration ist

aus folgendem ebenfalls verständlich. Gehen wir von voneinander unabhängigen Molekülen aus, so gilt für diese:

$$K = 3\pi N(\Theta_1 + \Theta_2)\,^{1}),$$

wobei man $3\pi N\Theta_1$ als das Anisotropieglied bezeichnet und $3\pi N\Theta_2$ als das Dipolglied (über die Bedeutung von Θ_1 und Θ_2 vgl. S. 109). Wie die Rechnungen an Aceton, Äther und Chloroform[2]) zeigen, überwiegt bei diesen — wie überhaupt bei den meisten Dipolmolekülen — das Dipolglied und ist für die Grösse und Veränderung der KERR-Konstanten vor allem massgebend. Da nun Aceton, Äther und Chloroform in dipollosen Lösungsmitteln, wie die Abnahme der Molarpolarisation[3]) (Tabelle 2) zeigt, mit wachsender Konzentration sich unter Verminderung des Gesamtmoments zusammenlagern, so muss somit eine Abnahme der molaren KERR-Konstanten mit zunehmender Konzentration resultieren.

Es ist jedoch zu erwarten, dass auch eine Zusammenlagerung der Moleküle derart erfolgen kann, dass das Anisotropieglied des Doppelmoleküls sehr gross ist im Vergleich zum einfachen Molekül, so dass die Zunahme der KERR-Konstanten infolge der Vergrösserung der Anisotropie bei Doppelmolekülbildung die Abnahme der molaren KERR-Konstanten infolge der Verkleinerung des Dipolmoments überwiegt. Die Folge davon kann eine Zunahme der KERR-Konstanten mit wachsender Konzentration sein. Solche Fälle wären zur Aufklärung des Mechanismus der Assoziation besonders interessant. Bevor jedoch eine umfassende Diskussion der vorliegenden Verhältnisse möglich ist, muss ein wesentlich grösseres Messmaterial geschaffen werden.

Bei den dipollosen Molekülen liegen die Verhältnisse übersichtlicher, da wir nur die Änderung des Anisotropiegliedes bei einer eventuellen Molekularassoziation zu diskutieren haben. Betrachten wir zunächst die für die verschiedenen Konzentrationen gemessenen Molarrefraktionswerte von Schwefelkohlenstoff und Benzol (Tabelle 2), so ergibt sich die Molarrefraktion als von der Konzentration unabhängig. Daraus könnte man folgern, dass die dipollosen Moleküle keine, bzw. keine so grossen Kraftwirkungen aufeinander ausüben wie die Dipolmoleküle.

Wie aber aus den Werten für die molare KERR-Konstante von Benzol und Schwefelkohlenstoff hervorgeht, sind diese im Gegensatz

[1]) Vgl. Literatur Anm. 2, S. 98. [2]) H. A. STUART, Z. Physik **63**, 533. 1930.
[3]) Über den Zusammenhang zwischen Assoziation von Dipolmolekülen und Änderung der Molarpolarisation vgl. P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929.

ir Molarrefraktion von der Konzentration abhängig, woraus gefolgert erden muss, dass in den untersuchten, dipollosen Flüssigkeiten die oleküle bereits so dicht gepackt sind[1]), dass sie nicht mehr unabingig voneinander sind, sondern, wie auch aus den VAN DER WAALSchen Erscheinungen gefolgert worden ist, sich gegenseitig in ihren ermischen Bewegungen durch gegenseitige Kraftwirkungen beeinssen, wobei sie sich gegenseitig orientieren (KEESOMscher Richtfekt, DEBYEscher Induktionseffekt); und zwar hat man anzunehmen, ss sich mit statistischen Schwankungen Molekülschwärme[2]) von geneinander mehr oder weniger orientierten Molekülen bilden.

Wir haben jetzt folgende Fragen zu erörtern:

a) Was kann man aus der Abnahme der molaren KERR-Konanten bezüglich der Art der gegenseitigen Orientierung der Moleile im flüssigen bzw. gelösten Zustand folgern?

b) Wie ist es zu verstehen, dass trotz der aus der Abnahme der olaren KERR-Konstanten zu folgernden gegenseitigen Beeinflussung polloser Moleküle die Molarrefraktion im Gegensatz zu Dipolmoleilen von der Konzentration weitgehend unabhängig ist?

a) Abnahme der molaren KERR-Konstanten und Art der gegenseitigen Orientierung dipolloser Moleküle in flüssigem und gelöstem Zustand.

Nach Gleichung (8) unter Berücksichtigung der Bedeutung von Θ_1 für dipollose Moleküle, falls man sie bezüglich ihrer Polarisierbarit als rotationssymmetrisch voraussetzt:

$$K = K \cdot \left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon+2}\right)^2 \cdot \frac{M}{d} = \frac{N_L \cdot \pi}{27} \cdot \frac{2}{45 \cdot K \cdot T}(a_1 - a_2)(b_1 - b_2)$$

der nach GANS[3]):

$$K = K \cdot \left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\varepsilon+2)^2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{N_L \cdot \pi}{27} \cdot \left(\frac{n_\infty^2 - 1}{n^2 - 1}\right) \cdot \frac{2}{45\,K \cdot T} \cdot (b_1 - b_2)^2 \qquad (8')$$

(8′) gilt formal sowohl für den Gas- als für den flüssigen Zustand, ls man dem einzelnen Molekül sowohl im Gas als in der Flüssigkeit

[1]) Der mittlere Molekülabstand von Benzol z. B. ist 5·3 Å, berechnet aus $\frac{Mq}{d \cdot N_L}$. Bei Heptan ist der mittlere Molekülabstand ~ 6 Å, hingegen hat das streckte Molekül eine Länge von ~ 7 bis 8 Å. [2]) Unter Schwarmbildung llen wir statistisch die Tatsache bezeichnen, dass sich ein Molekül in der Wirngssphäre eines anderen länger als im Gebiet ausserhalb der Wirkungssphäre aufilt. [3]) R. GANS, Ann. Physik (4) **65**, 97. 1921.

dieselbe charakteristische Anisotropie $(b_1-b_2)^2$ zuschreiben kann. Wie nun aber die Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten gelöster Moleküle zeigt, kommt den hier untersuchten dipollosen Molekülen im flüssigen oder gelösten Zustand nicht dieselbe charakteristische Anisotropie (b_1-b_2) zu wie im Dampfzustand, sondern die Grösse (b_1-b_2) ist infolge von Assoziation der dipollosen Moleküle abhängig vom Aggregatzustand bzw. von der Konzentration der gelösten Moleküle. Die Abnahme der molaren KERR-Konstanten deutet darauf hin, dass bei der Assoziation eine Verkleinerung der Anisotropie (b_1-b_2) eintritt[1]).

Aus der Abnahme der Anisotropie dipolloser Moleküle beim Übergang vom Gaszustand zur flüssigen Phase und der Abnahme der molaren KERR-Konstanten mit steigender Konzentration gelöster dipolloser Moleküle in Heptan kann, wie im folgenden gezeigt werden soll, bezüglich der mittleren Einstellung der Moleküle zueinander geschlossen werden, wie im folgenden an einem einfachen Modell gezeigt werden soll, dass von allen möglichen Orientierungen der Moleküle zueinander eine Konstellation bevorzugt sein muss, bei der sich die Moleküle mit ihren Achsen grösster Polarisierbarkeit parallel stellen. Die Achsen grösster Polarisierbarkeit liegen bei langgestreckten Ketten in Richtung der Kettenlänge bzw. bei CS_2 in Richtung der Verbindungslinie $C-S$ und bei Benzol in der Benzolkernebene[2]), so dass sich die Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und Benzol mit ihren Längsachsen bzw. mit der Benzolringebene parallel lagern. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen röntgenographischer Untersuchung von STEWART[3]).

Es soll nun an einem einfachen Modell gezeigt werden, dass die Moleküle in der Konstellation im Doppelmolekül eine kleinere An-

[1]) Auf eine solche Abnahme der Anisotropie bei der Schwarmbildung dipolloser Moleküle ist bereits von H. A. STUART (loc. cit.) hingewiesen worden, und zwar auf Grund der Verschiedenheit der bei Flüssigkeiten nach der Beziehung $d^2 = \frac{5RT\beta \cdot N}{N_L} \cdot \frac{\Delta}{6-7\Delta}$ und bei Gasen nach der Gleichung $d^2 = \frac{5\Delta}{6-7\Delta}$ berechneten molaren Anisotropie δ. $\delta = \frac{(b_1-b_2)^2}{(b_1+2b_2)^2}$, β ist die Kompressibilität, Δ ist $= \frac{J_p}{J_s}$, wobei J_p und J_s die Intensitäten des parallel und senkrecht zu der durch Primär- und Sekundärstrahlen gegebenen Ebene schwingenden Streulichtes sind. Es zeigt sich, dass die bei Flüssigkeiten beobachtete Anisotropie δ mit Ausnahme von CCl_4 stets kleiner ist als im Gaszustand. [2]) Vgl. G. BRIEGLEB und K. L. WOLF, loc. cit. [3]) G. W. STEWART, Physic. Rev. **31**, 174. 1928. Rev. mod. Phys. **2**, 116, 1930.

otropie, hingegen in der Konstellation — — eine grössere Anisotropie aben als im freien Zustand.

Hat man in bezug auf die Polarisierbarkeit rotationssymmetrische oleküle, so gilt, falls man die Moleküle als voneinander unabhängig trachten kann[1]):

$$\delta^2 = \frac{(b_1 - b_2)^2}{(b_1 + 2b_2)^2} = (b_1 - b_2)^2 \frac{1}{(3\alpha)^2}. \tag{10}$$

Es soll im folgenden b_1 die Richtung grösster und b_2 die Richtung einster Polarisierbarkeit sein. Es mögen sich nun zwei Moleküle ach dem in Fig. 6 gezeichneten Schema A zusammenlagern. Trifft uf dieses System eine Lichtwelle mit der Schwingungsrichtung des ektrischen Lichtvektors Z parallel zur Richtung b_1 (grösste Polarirbarkeit), so wird in jedem der beiden Moleile ein Dipol induziert, dessen Betrag $b_1 Z$ ist, enn b_1 das im Feld der Stärke 1 in einem Molekül induzierte Moment bedeutet. Hat hingegen r elektrische Schwingungsvektor der auf das olekül auftreffenden Lichtwelle eine Schwingungsrichtung parallel zur Richtung der kleinen Polarisierbarkeit b_2 des Einzelmoleküls, so t das in einem Molekül induzierte Moment $b_2 Z$. ie in den Molekülen induzierten Momente wern sich nun gegenseitig beeinflussen, und zwar je nach der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors tritt eine Verstärkung oder chwächung der primär im Molekül induzierten Momente $b_1 Z$ und Z ein. Ist r der Abstand der Moleküle im Doppelmolekül, so sind e infolge der gegenseitigen Beeinflussung von $b_1 Z$ und $b_2 Z$ insgesamt sultierenden Momente für das Einzelmolekül:

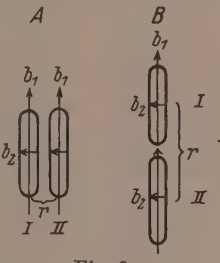


Fig. 6.

$$m_{\mathrm{I}} = b_1 \left(Z - \frac{m_{\mathrm{II}}}{r^3} \right)$$

$$m_{\mathrm{II}} = b_1 \left(Z - \frac{m_{\mathrm{I}}}{r^3} \right),$$

enn Z in Richtung b_1 schwingt und

$$m'_{\mathrm{I}} = b_2 \left(Z + \frac{2 m'_{\mathrm{II}}}{r^3} \right)$$

$$m'_{\mathrm{II}} = b_2 \left(Z + \frac{2 m'_{\mathrm{I}}}{r^3} \right),$$

[1]) R. Ramanathan, Pr. Ind. Ass. Cult. Sci. 8, 181. 1923.

wenn Z parallel b_2 schwingt. Da nun

$$m_{\mathrm{I}} + m_{\mathrm{II}} = (b_1)_A \cdot Z$$

und

$$m'_{\mathrm{I}} + m'_{\mathrm{II}} = (b_2)_A Z$$

ist, wobei $(b_1)_{\perp}$ und $(b_2)_{\perp}$ die im Felde 1 im Doppelmolekül (Schema A) in Richtung b_1 und in Richtung b_2 erzeugten Momente sind, so gilt:

$$(b_1)_A = \frac{2\,b_1 - \frac{2\,b_1^2}{r^3}}{1 - \frac{b_1^2}{r^6}} \qquad \text{und} \qquad (b_2)_A = \frac{2\,b_2 + \frac{4\,b_2^2}{r^3}}{1 - \frac{4\,b_1^2}{r^6}},$$

bzw.

$$(b_1)_{\perp} - (b_2)_{\perp} = 2\,(b_1 - b_2) - \left(\frac{2\,b_1^2}{r^3} + \frac{4\,b_2}{r^3}\right) \tag{11}$$

(unter Vernachlässigung der Glieder mit höheren Potenzen). Die Anisotropie δ^2_{II} des Doppelmoleküls ist also

$$\delta^2_A = [(b_1)_A - (b_2)_A]^2 \cdot \left(\frac{1}{3\,a}\right)^2, \tag{12}$$

und ist also kleiner als das Doppelte der Anisotropie des einfachen Moleküls. Auf genau dieselbe Weise lässt sich zeigen, dass, wenn die Moleküle sich nach dem Schema B (Fig. 6) zusammenlagern, die resultierende Anisotropie des Doppelmoleküls grösser ist als das Zweifache der Anisotropie des Einzelmoleküls.

Da für voneinander unabhängige dipollose Moleküle nach (8') MK sich proportional $(b_1 - b_2)^2$ ändert, so gilt für MK ebenfalls das soeben bezüglich der Veränderung von $(b_1 - b_2)$ bei Doppelmolekülbildung Gesagte, und es muss für den Fall, dass sich die Moleküle nach dem Schema A zusammenlagern, MK des Doppelmoleküls kleiner sein als das Doppelte der MK-Werte des Einzelmoleküls.

Diese Betrachtung, die die Abnahme der Anisotropie und der molaren KERR-Konstanten bei gegenseitiger Orientierung dipolloser Moleküle nach Schema A verständlich machen sollen, ist durchaus modellmässig und idealisiert. Es handelt sich bei einer Schwarmbildung in dipollosen Flüssigkeiten nicht um definierte Zweier- oder Polykomplexe, sondern um lose Aggregationen gegenseitig mehr oder weniger gerichteter Moleküle[1]), bei denen, wie aus der Abnahme der

[1]) Die an Flüssigkeiten beobachtete Anisotropie ist, worauf bereits STUART (loc. cit.) hinwies, ein temperaturabhängiger Mittelwert. Mit steigender Temperatur müsste eine Verringerung der Tendenz der Moleküle, sich gegenseitig zu orientieren eintreten, d. h. die Anisotropie müsste mit steigender Temperatur zunehmen, was in der Tat von R. RAO (Ind. J. 2. 7. 1927) beobachtet worden ist. Bei der kritischen Temperatur ist δ flüssig $= \delta$ Gas.

nisotropie und der molaren KERR-Konstanten gelöster Stoffe mit nehmender Konzentration folgt, die dem Schema A in Fig. 6 entrechende Konstellation bevorzugt sein muss[1]) (Parallellagerung mit en Achsen grösster Polarisierbarkeit).

b) Über die Änderung der Molarrefraktion bei Molekülassoziation.

Als massgebende Faktoren für die Änderung der Molarrefraktion ei Molekülassoziation kommen, soweit sich die Verhältnisse überehen lassen, vorwiegend folgende in Betracht:

1. Änderung der für die Molarrefraktion massgebenden Eigenrequenzen, wodurch b_1 und b_2 des Einzelmoleküls geändert werden.

2. Der im vorhergehenden geschilderte Einfluss der gegenseitigen Beeinflussung der primär vom Licht im Einzelmolekül erzeugten Momente, wodurch das primär am Molekül angreifende Feld des Lichtes erstärkt oder geschwächt wird, b_1 und b_2 jedoch unverändert bleiben.

Über den Grad und die Art der Verteilung der beiden Einflüsse assen sich vorläufig noch keine definitiven Aussagen machen, da es isher noch an umfassendem Erfahrungsmaterial hierüber fehlt. Das isherige Material über die Konzentrationsabhängigkeit der Molarefraktion von Dipolmolekülen und dipollosen Molekülen in dipollosen ndifferenten Lösungsmitteln erlaubt mit einiger Sicherheit nur folende Feststellungen, die auch schon zum Teil aus den in Tabelle 2 ufgeführten Messergebnissen an Aceton, Äthyläther usw. abzulesen ind:

1. Einfluss der Änderung der Eigenfrequenzen auf die Molarefraktion gelöster Moleküle.

Wie die Absorptionsmessungen an Dipolmolekülen in Dipol-Lösungsmitteln zeigen, tritt bei der Assoziation von Dipolmolekülen n sehr charakteristischer Weise eine Absorptionsbandenverschiebung in, dagegen bleibt in Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln die Absorptionsbande im wesentlichen unverändert, obwohl, wie aus den Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten hervorgeht, eine Assoziation zwischen Dipol- und dipollosen Molekülen anzunehmen ist[2]). Wie andererseits die Absorptions-

[1]) Über die Assoziation von in Heptan gelösten dipollosen Molekülen mit Lösungsmittelmolekülen vgl. S. 119ff.. [2]) SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 586. 1925. 59, 1321, 2617. 1926. 60, 1406. 1927. K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) 2, 39. 1929.

bandenverschiebung von einmal in Heptan, das andere Mal in Alkohol gelöstem Benzol zeigt[1]), wirkt das Dipolmolekül seinerseits merklich auf das dipollose Molekül, ohne dass — wie die Absorptionsmessungen von absorbierenden Dipolmolekülen in dipollosen Lösungsmitteln zeigen — das Dipolmolekül vom dipollosen Molekül merklich in seinen meist auf bestimmte Gruppen lokalisierten Eigenfrequenzen beeinflusst wird. Das besondere Verhalten von Dipolmolekülen ist wohl darauf zurückzuführen, dass diese sich mit den für die Absorption des Moleküls massgebenden Gruppen zusammenlagern, während bei der Assoziation der dipollosen Moleküle die Kraftwirkungen der Moleküle aufeinander nicht auf charakteristische Gruppen besonders lokalisiert sind, sondern sich über das ganze Molekül erstrecken. Auch kann dabei eine massgebende Rolle spielen, dass die Natur der Kräfte bei Dipol- und dipollosen Molekülen prinzipiell verschieden zu sein scheint, indem wahrscheinlich bei den dipollosen Molekülen die Londonschen Dispersionskräfte einen massgebenden Einfluss haben werden[2]). In der Tat ist bei Dipolmolekülen die Molarrefraktion in Lösungen in stärkerem Masse von der Konzentration abhängig als bei dipollosen Molekülen.

2. Über die Abhängigkeit der Molarrefraktion von der gegenseitigen Beeinflussung der primär vom Licht im Einzelmolekül eines Assoziationskomplexes erzeugten Momente.

Gehen wir von bezüglich der Polarisierbarkeit rotationssymmetrischen Molekülen aus, so ist die Molarrefraktion:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{b_1+2b_2}{3}. \tag{13}$$

Wir legen das Assoziationsschema A der Fig. 6 zugrunde und bilden $\frac{(b_1)_A+(2b_2)_A}{3}$ für das Doppelmolekül:

$$\frac{(b_1)_A+(2b_2)_A}{3} = 2\left[\frac{b_1+2b_2}{3} + \frac{1}{3}\cdot\frac{b_2^2-b_1^2}{r^3}\right]. \tag{14}$$

Da $\frac{b_1^2}{r^3} > \frac{b_2^2}{r^3}$ ist, muss die Molrefraktion bei Assoziation infolge der gegenseitigen Beeinflussung der primär vom Licht im Einzelmolekül im Assoziationskomplex induzierten Momente abnehmen[3]), jedoch, wie

[1]) K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 201. 1931. [2]) F. London, Z. Physik **60**, 491. 1930. **63**, 245. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1931. [3]) Ohne dass bei der Assoziation eine Änderung der Polarisierbarkeiten b_1 und b_2 angenommen werden braucht; es wird nur das primär am Molekül angreifende Feld des Lichtes verändert.

n Vergleich von Gleichung (14) mit den Gleichungen (11) und (12) igt, in viel geringerem Masse als die Anisotropie δ bzw. die molare ERR-Konstante MK, so dass der Einfluss 2 gegenüber 1 wohl verchlässigt werden darf.

Zusammenfassend lässt sich also sagen: Für die Konzentrationshängigkeit der Molarrefraktion gelöster Moleküle ist die Änderung er für die Molarrefraktion massgebenden Eigenfrequenzen ausschlagbend. Wie ein Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Molarolarisation von Dipolmolekülen und der molaren KERR-Konstanten on dipollosen Molekülen mit der Molarrefraktion in Lösungen zeigt, t für Dipolmoleküle die Molarpolarisation und für dipollose Moleküle ie molare KERR-Konstante ein wesentlich empfindlicherer Indicator ir Molekularassoziation als die Molarrefraktion.

Wir gehen jetzt dazu über, die durch Extrapolation aus unendlich erdünnten Lösungen errechnete KERR-Konstante von in Heptan gesten Stoffen mit der im Gaszustand gemessenen zu vergleichen. Aus er Zusammenstellung in Tabelle 3 geht hervor, dass in keinem der l Tabelle 3 aufgeführten Fälle Übereinstimmung zwischen den Lö ngs- und Gaswerten zu konstatieren ist. Und zwar sind alle aus den nendlich verdünnten Lösungen berechneten KERR-Konstanten kleiner ls die im Gaszustand gemessenen. Dies ist auf eine Schwarmbildung er gelösten Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen zurückzuihren. Das in einem Schwarm von Lösungsmittelmolekülen einge-

Tabelle 3.

	Aceton	Äthyläther	Chloroform	Schwefelkohlenstoff	Benzol
$(MK_1)_\infty \cdot 10^{12}$	10·8	1·3	3·8	5·2	1·3
$\frac{(MK_1)_{\text{unverdünnt}}}{(MK_1)_\infty}$	—	0·64	0·59	0·79	0·71
$K \cdot 10^{15}$ aus Lösungen	36·2	— 4·5	— 12·7	17·5	4·23
$K \cdot 10^{15}$ aus Messungen an Gasen	55·8	— 5·59[1])	— 20·1[2])	26·6	—

[1]) Bei Diäthyläther liegen nur Messungen bei 62·7° vor. Die Umrechnung uf 20° mit T^3 ist unsicher, da bei Äthyläther das Anisotropieglied neben dem Dipolglied nicht vernachlässigt werden darf. [2]) Für Chloroform liegen keine Messungen vor. Der K-Wert ist der aus dem gemessenen Depolarisationsgrad berechnete (vgl. G. BRIEGLEB und K. L. WOLF, loc. cit.).

schlossene, gelöste Molekül verliert an selbständiger Bewegungsfreiheit und muss bei seiner Einstellung im elektrischen Feld und hinsichtlich seines Verhaltens zum elektrischen Vektor einer Lichtwelle je nach den Kräften, die zwischen den Molekülen in einem Schwarm wirken, und je nach den sterischen Einflüssen sich mehr oder weniger nach den umgebenden Lösungsmittelmolekülen richten. Die Abweichungen der aus Lösungen berechneten KERR-Konstante von der im Gaszustand gemessenen müssen von der Beschaffenheit der dipollosen Lösungsmittelmoleküle abhängen. Eine eingehende Untersuchung über die Abhängigkeit der beobachteten Anomalien von den strukturellen Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle und deren Polarisierbarkeit usw. ist für die Beurteilung der für die gegenseitige Orientierung der Moleküle massgebenden Faktoren von grosser Wichtigkeit. Untersuchungen in diesem Sinne sind in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

Es wurden gemäss dem DES COUDRESschen Prinzip nach dem Vorbild eines von LYON angegebenen Kompensationsverfahrens die elektro-optischen KERR-Konstanten von Aceton-, Äthyläther-, Chloroform-, Schwefelkohlenstoff- und Benzollösungen in Heptan, und von den reinen unverdünnten Substanzen Äthyläther, Benzol, Chloroform, Heptan, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und *m*-Xylol gemessen. Ausserdem wurden von allen Lösungen die Dielektrizitätskonstante, der Brechungskoeffizient und die Dichte ermittelt.

Die Durchrechnung der Wirkungsweise der von LYON angegebenen Kompensationsmethode ergab gegenüber der von LYON beschriebenen Versuchstechnik eine wesentliche Vereinfachung.

Die beim Vergleich der von LYON und der hier mit den von LEISER gemessenen KERR-Konstanten sich ergebenden Abweichungen wurden auf die bei der LEISERschen Methode besondersins Gewicht fallenden Inhomogenitäten des Feldes zwischen den Kondensatorplatten zurückgeführt.

Zur Berechnung der KERR-Konstanten eines in dipollosen Lösungsmitteln gelösten Stoffes erwies sich die Einführung der Grösse

$$MK = K \cdot \left(\frac{n}{n^2+2}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\varepsilon+2)^2} \cdot \frac{M}{d}$$

(„molare KERR-Konstante") als besonders günstig, da diese sich wie die Molarrefraktion und die Molarpolarisation additiv verhalten muss. Die Abweichungen von der Additivität, die Konzentrationsabhängig-

eit der molaren KERR-Konstante, ist bei Dipolmolekülen in Analogie
u der bei diesen beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der Molar-
olarisation und Molarrefraktion auf Molekularassoziation zurückzu-
hren. Bei dipollosen Molekülen ist die beobachtete Konzentrations-
bhängigkeit der molaren KERR-Konstanten ebenfalls durch eine
genseitige Beeinflussung der Moleküle zu erklären, indem sich die
oleküle infolge der Kräfte, die sie aufeinander ausüben, gegenseitig
usrichten.

Aus der Abnahme der molaren KERR-Konstanten von in dipol-
sen Lösungsmitteln gelösten dipollosen Molekülen mit steigender
onzentration und aus der Änderung der Anisotropie beim Übergang
om Gas zur Flüssigkeit liess sich — wie durch Rechnungen an einem
odell gezeigt wurde — folgern, dass die dipollosen Moleküle Benzol,
chwefelkohlenstoff, Heptan und ähnlich gebaute sich mit den Achsen
rösster Polarisierbarkeit, die bei Heptan und Schwefelkohlenstoff in
e Richtung der Längsausdehnung der Moleküle und bei Benzol in die
enzolkernebene fallen, zusammenlagern.

Ein Vergleich der durch Extrapolation aus unendlich verdünnten
ösungen in Heptan als Lösungsmittel berechneten KERR-Konstanten
it den im Gaszustand gemessenen ergab für die hier untersuchten
oleküle einen stets kleineren Wert für die aus Lösungen berechnete
ERR-Konstante. Dies wurde durch Schwarmbildung sowohl von
ipol- als von dipollosen Molekülen mit Lösungsmittelmolekülen er-
lärt. Das gelöste Molekül ist in Heptanlösungen hinsichtlich seines
erhaltens im elektrischen Feld und seiner Polarisierbarkeit im elek-
ischen Wechselfeld des Lichtes nicht als selbständiges, von den
ösungsmittelmolekülen unabhängiges Individuum zu betrachten,
uch wenn gelöstes und das Lösungsmittelmolekül dipollos sind.
eitere Messungen zwecks einer umfassenderen Behandlung der in
ieser Arbeit erörterten Zusammenhänge stehen noch aus.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die
ewährung eines Stipendiums und für die Überlassung einiger bei der
orliegenden Arbeit verwandter Apparate zu Dank verpflichtet. Auch
errn Prof. BREDIG danke ich für sein freundliches Interesse, sowie
er Karlsruher Hochschulvereinigung für die Beschaffung von Mitteln
nd Herrn Privatdozenten Dr. KUHN für anregende Diskussionen.

Über eine Methode zur Messung von Absorptionsspektren im Ultraviolett.

Von

H. Conrad-Billroth.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Eingegangen am 21. 7. 31.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Angabe einer Methode zur quantitativen Messung von Absorptionsbanden auf photographischem Wege mit Verwendung eines Spezialphotometers zur Plattenausmessung; Angabe der zugehörigen Apparatur.

Einleitung.

Im folgenden soll eine Methode der photographischen Absorptionsphotometrie im Ultraviolett beschrieben werden, die es erlaubt mit Hilfe eines Photometers und mit Intensitätsmarken (rotierender Sektor) in kurzer Zeit quantitative Extinktionskurven zu bekommen.

Zu diesem Zweck werden in der Plattenebene eines Quarzspektrographen in üblicher Weise zwei Spektren entworfen, von denen eines vom Licht stammt, das die zu untersuchende Lösung durchsetzt hat, während das andere zu einem Lichtweg durch Lösungsmittel und Sektor gehört. Ein zur Ausmessung der Platte speziell für diesen Zweck konstruiertes Photometer zeichnet dann eine Kurve auf, die eine Funktion der Schwärzungsdifferenz ist, so dass man, wenn man eine Reihe derartiger Doppelspektren ausgemessen hat, die Punkte gleicher Schwärzung direkt bestimmen und Zwischenpunkte interpolieren kann.

Das verwendete Photometer enthält als empfindliches Organ zwei Thermosäulen, die so an einem Galvanometer liegen, dass sich die Spannungen bei gleicher Belichtung aufheben und das Instrument keinen Ausschlag zeigt. Beleuchtet werden die beiden Säulen von zwei Bildern eines Spaltes, die auf der Platte nebeneinander auf den beiden Spektren entworfen werden. Der eine Lichtstrom wird dann durch eine keilförmige Schiebeblende solange geschwächt, bis er mit dem anderen (durch die stärker geschwärzte Plattenstelle gehenden) gleiche Energie hat. Die Blende ist mit einem Stift verbunden, der

ähnlich wie beim Densographen von GOLDBERG[1]), gestattet die ilstellung punktweise auf eine mit der Platte in Richtung der ellenlängenänderung bewegten Schreibfläche zu registrieren. So enthen schliesslich Kurven, die die Ausschläge in Abhängigkeit von Wellenlänge darstellen.

Prinzip.

Angenommen, die Lichtquelle der Absorptionsanordnung sende jeden der beiden Lichtwege die Intensität i_0; nach Durchlaufen absorbierenden Teile sei sie auf i_1 bzw. i_2 geschwächt. ε_1 sei der tinktionskoeffizient der Lösung, ε_2 der des Lösungsmittels, $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ des gelösten Körpers und $\sigma = \log \frac{2\pi}{\alpha}$ der des Sektors von der fnung α.

Dann gilt

$$\varepsilon_1 = \log \frac{i_0}{i_1}, \quad \varepsilon_2 + \sigma = \log \frac{i_0}{i_2} \quad \text{und} \quad \varepsilon - \sigma = \log \frac{i_2}{i_1}.$$

Die Energieströme i_1, i_2 erzeugen auf der Platte die Schwärzungen s_2, und zwar ist:

$$s_1 = f(\log i_1) = \log \frac{l_0}{l_1} \qquad s_2 = f(\log i_2) = \log \frac{l_0}{l_2},$$

bei l_0, l_1, l_2 die im Photometer zur Messung verwendeten Lichtöme sind. Der Ausschlag des Photometers k (die Verschiebung r Keilblende bis zur Gleichheit der Lichtströme) ist eine Funktion n $\frac{l_2}{l_1}$.

$$k = \varphi\left(\frac{l_2}{l_1}\right).$$

Wenn man ein so kurzes Stück der Funktion f (Kurve) betrachtet, ss man es als linear ansehen kann, dann gilt:

$$s = f(\log i) = A + B \log i, \qquad \log\left(\frac{l_2}{l_1}\right) = B \log \frac{i_1}{i_2} = B(\sigma - \varepsilon).$$

Es ergibt sich also, dass der Photometerausschlag eine Funktion n $\sigma - \varepsilon$ ist. Für $i_1 = i_2$, $s_1 = s_2$ wird $k = 0$ gesetzt, d. h. die Keilblendenllung für gleiche Schwärzungen ist die Nullinie.

Der Messvorgang ist demnach folgender: auf der Platte befinden h eine Anzahl (z. B. 6) Doppelspektren. Das erste wird ohne ivetten und Sektor aufgenommen und ergibt beim Photometrieren

[1]) WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 169.

die Nullinie. Die weiteren Spektren werden mit den Küvetten mit Lösung und Lösungsmittel gedruckt; das zweite noch ohne Sektor und die übrigen mit logarithmisch abgestuften Sektorextinktionen 0, σ_1 bis σ_4 vor der Lösungsmittelküvette. Das Photometerblatt zeigt nach der Ausmessung eine nahezu gerade Nullinie und fünf Kurven $k = f(\lambda)$, die entsprechend parallel verschoben und verzerrt sind. An den Punkten, an denen diese Kurven die Nullinie schneiden, ist die gesuchte Extinktion exakt gleich der Sektorextinktion ($\varepsilon = \sigma$) und kann nach Bestimmung der Wellenlänge direkt in die endgültige Extinktionskurve eingetragen werden. Zur Bestimmung von Zwischenpunkten z. B. Maxima zeichnet man an der entsprechenden Stelle in das Aufnahmeblatt eine Ordinate und konstruiert sich dann eine Kurve, die die dort abgegriffenen k-Werte als Funktion der zugehörigen Sektorextinktion darstellt. Man trägt also z. B. auf der x-Achse die fünf Sektorextinktionen 0, σ_1 bis σ_4 auf, errichtet dort Senkrechte und überträgt auf diese die k-Werte aus dem Aufnahmeblatt, die zu diesen Sektorextinktionen gehören. Die so entstehende Kurve wird mit der Achse zum Schnitt gebracht und die Abszisse des Schnittpunktes ist die gesuchte Extinktion. Die Interpolationskurve ist ja $k = f(\sigma)$ und für $k = 0$ sind beide Spektren gleich geschwärzt. Die gefundene Grösse ist also diejenige Sektorextinktion die man anwenden müsste um an der fraglichen Wellenlängenstelle für beide Spektren gleiche Schwärzung zu bekommen.

Den auf diese Art gewonnenen Punkten haftet natürlich eine gewisse Unsicherheit an. Zunächst ist die Interpolation manchmal nicht genau auszuführen, besonders wenn die Kurve im entsprechenden Intervall stark gekrümmt ist. Ihre Form hängt von einer Reihe schwer zu kombinierender Faktoren ab. Die photographische Schwärzungskurve ist ja an und für sich gekrümmt; wie die Differenz zweier Schwärzungen von der eingestrahlten Energiedifferenz anhängt, ist schon nicht mehr ohne weiteres zu sagen und hängt unter anderem auch von der absoluten Grösse der Energien ab. Das Photometer bringt eine weitere Unsicherheit hinein, weil k keine lineare Funktion von $\frac{l_1}{l_2}$ ist, was aber für die Messung belanglos bleibt. Meistens kann man sich, wenn die Interpolationskurve zu krumm werden sollte, durch folgenden Kunstgriff helfen: man bildet die Kurve nicht als $k = f(\sigma)$, sondern $k = f\left(\frac{l_1}{l_2}\right)$; trägt also auf der Abszisse die Opazitäten

Sektoren an Stelle ihrer Logarithmen auf $\left(\sigma = \log \frac{l_1}{l_2}\right)$. Der Schnittnkt mit der Achse gibt dann nicht die Extinktion, sondern die azität $\left(\frac{i_1}{i_2}\right)$ des Körpers und muss noch logarithmiert werden. auf diese Art erhaltenen Kurven sind in den meisten Fällen, in nen die erste Darstellungsart versagt, gut zu brauchen. Ebenso ist das umgekehrte der Fall. Meistens lässt sich leicht abschätzen, s für einen Fehler man durch unsichere Interpolation ungünstigstenls hineinbringen kann.

Eine andere Fehlerquelle ist mehr prinzipieller Natur. Bei der leitung wurde angenommen, dass $s = f(\log i) = A + B \log i$ sei. Das deutet aber, dass die photographische Schwärzungskurve im interlierten Gebiet eine Gerade sein soll. Dies wird, da man ja notdrungen sehr ungleiche Schwärzungen auf der Platte haben muss, her nicht exakt erfüllt sein. Klein wird der Fehler dann, wenn nur ei nahezu gleiche Schwärzungen, also Punkte der Photometerkurve der Nähe der Nullinie benutzt werden.

Den oben geschilderten Fehlern ist aber wohl kein allzugrosses wicht beizulegen, da es sich ja immer nur um Zwischenpunkte ischen den exakten Punkten gleicher Schwärzung handelt.

Wenn man schon mit dem Photometer arbeitet, so ist es wohl nächst am nächstliegendsten eine andere Methode der Ausmessung benutzen. Man könnte mit dem Sektor und Lösungsmittel gegen ne konstante Vergleichsextinktion zur Eliminierung der Lichtellenschwankungen Doppelspektren drucken, dann die Lösungsvette an Stelle der anderen einsetzen und den Sektor entfernen. as erhaltene Spektrum könnte dann in die Intensitätsskala wie in n Koordinatensystem eingezeichnet werden.

Diese gedanklich einfachere Methode würde aber die Ausmessung n sehr grossen Schwärzungsdifferenzen zwischen Standard und sungsspektrum erfordern. Schon die Schwankungen der Lichtquelle irden grosse Fehler bedingen, wenn die eine Schwärzung im flachen, e andere im steilen Teil der Gradationskurve liegt, dass nicht einmal Punkte gleicher Schwärzung von Lösung und Sektor exakt richtig iren.

Die Verwendung eines Photometers hat, wie gezeigt, einige Nachile. Die Vorteile gegenüber den üblichen Methoden des Aufsuchens n Punkten gleicher Schwärzung sind die Unabhängigkeit von der

Lage der Vergleichsspektren (man bestimmt zu jeder Wellenlänge die Extinktion) und die Möglichkeit Maxima und Minima direkt zu messen.

Absorptionsapparatur.

Als Lichtquelle zur Absorptionsaufnahme dient der Unterwasserfunken zwischen Aluminiumelektroden mit automatischer Nachstellung[1]), der sich auch bei längerem Betrieb gut bewährt hat. Zum Photometrieren braucht man ja unbedingt ein kontinuierliches Spektrum. Der Spektrograph ist ein Hilger-E_2-Instrument aus Holz mit Quarzoptik. Es ist notwendig im Photometer mit einer gewissen Spaltlänge zu arbeiten, um genügend Licht auf die Thermosäulen zu bekommen. Das bedingt eine ziemlich grosse Breite der Spektren auf der Platte, also einen relativ langen Spalt. Um diesen Spalt gleichmässig auszuleuchten, benutzt man am besten paralleles Licht. Es wird ein Quarzkondensor verwendet, in dessen Brennpunkt die Funkenstrecke kommt. Knapp vor dem Spalt befindet sich ein Hüfner-Rhombus in der Fassung von Zeiss mit einer Vorrichtung zur Befestigung der Scheibe-Küvetten. Es musste davon abgesehen werden die Kante des Rhombus auf den Spalt abzubilden, da dann dieselbe Linse die Lichtquelle in ihrem Brennpunkt nahe dem Spalt abbildet, was eine äusserst ungleichmässige Beleuchtung zur Folge hat.

Infolge dieses Umstandes grenzen die Spektren nur verschwommen aneinander, doch schadet dies nicht, da beim Photometrieren ohnehin nicht die innersten Teile benutzt werden können. Vor den Küvetten ist der Sektor angebracht; er besteht aus auswechselbaren Blechscheiben und wird von einem Motor über ein Vorgelege mit 100 Touren/min. angetrieben. Kondensor, Sektor und Rhombus sitzen auf einer optischen Bank.

Das Spektrum umfasst den ganzen Empfindlichkeitsbereich der photographischen Platte von der ultravioletten Grenze über die Grünlücke bis in das für Rot unempfindliche Gebiet. Es wurde darauf verzichtet die Platte zu sensibilisieren, da es schwer ist dabei so gleichmässige Resultate zu erhalten, dass man nachher störungsfrei Photometrieren kann. Deshalb ist ein starker Empfindlichkeitsabfall gegen das Ultraviolett in Kauf zu nehmen, und um etwas weiter in das Gebiet der kurzen Wellen einzudringen, braucht man Expositionszeiten, die im längerwelligen Teil zu starker Überexposition führen.

[1]) H. Conrad-Billroth, Z. Instr. 50, 268. 1930.

n diesem Übelstand abzuhelfen wurde in den Spektrographen an elle der Wellenlängenskala eine Klappe eingebaut, die es gestattet, n langwelligen Teil allein abzudecken, so dass man ein Spektrum t zwei verschiedenen Zeiten belichten kann. Die notwendigen positionszeiten, die immer eine derartige Schwärzung hervorrufen len, dass die interessierenden Teile im geraden Teil der Gradationsrve liegen, variieren mit den Sektoröffnungen. Um nicht zu allzussen Spannungen zu gelangen werden zwei auswechselbare Blenden ı Kameraobjektiv des Spektrographen zur Lichtschwächung benutzt. i den grossen Sektoröffnungen verwendet man die kleinere um ht zu kurze Zeiten zu bekommen, da dann die Summierung über ungleichmässigen Schwankungen des Funkens zu unsicher und sserdem die Zeitbestimmung zu ungenau wird. Bei den längeren lichtungszeiten nimmt man die grössere, um die infolge des Funkenms unangenehme Zeitspanne nicht allzusehr auszudehnen.

Das Photometer.

In der Einleitung wurde Zweck und Aufbau des Photometers non kurz beschrieben. Der Strahlengang (Fig. 1) ist folgender. Das cht einer Autoscheinwerferlampe (L) von 25 Watt fällt auf einen ondensor (Ko), der die Glühspirale auf einem Spalt (Sp) abbildet.

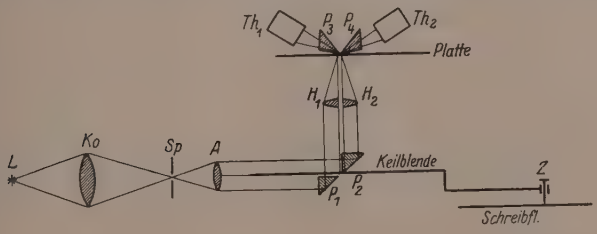


Fig. 1.

eser Spalt steht im Brennpunkt eines Achromaten (A), der so ein hezu paralleles Strahlenbündel erzeugt. Dieses Strahlenbündel rd durch zwei Reflexionprismen (P_1, P_2) geteilt und nach oben worfen, und zwar tritt der zuerst unten gelegene Teil nach der flexion durch die Keilblende zur messbaren Lichtschwächung. Die iden Parallelstrahlenbüschel fallen weiter auf zwei halbe Achroaten (H_1, H_2) von gleicher Brennweite wie A (5 cm), die in ihren ennpunkten je ein Bild des Spaltes entwerfen. An dieser Stelle findet sich die Platte, so justiert, dass die beiden Bilder auf Stellen

gleicher Wellenlänge der beiden Spektren fallen. Das durchtretend Licht wird nochmals an Prismen unter stumpfen Winkel reflektier (P_3, P_4) und auf zwei Mollsche Thermosäulen geworfen.

Die Keilblende besteht aus einem schmalen Blechrahmen in den eine lange dreieckige Zunge eingesetzt ist (Fig. 2 oben). Diese blende die Mitte und einen Teil der Randpartie des parallelen Strahlen büschels ab. Dadurch wird der Korrektionszustand der Linse wenige gestört als durch Abblenden nur von Aussen, wie man es z. B. durch eine Blende mit dreieckigem Ausschnitt erreichen könnte.

Die beiden Thermosäulen (Kipp und Zonen, kleine Oberflächen thermosäulen) sind durch einen Blechkasten (*Kst*) vor falschen Licht und Wärmestrahlen geschützt. Diejenige, die vom ungeschwächten Strahlenbüschel getroffen wird, trägt einen Schieber mit dem man die Öffnung verkleinern und so den Nullpunkt etwas verschieben kann.

Die Keilblende im parallelen Licht ändert natürlich den Quer schnitt des Strahlenbüschels und nur an der Stelle des Spaltbilde ist dies nicht zu bemerken. Auf der Empfangsfläche der Thermo säule entsteht dagegen ein Lichtfleck der vom Schatten der Blend geteilt wird. Die Schwächung des auffallenden Energiestromes erfolg nicht durch Schwächung über den ganzen Querschnitt, wie es etwa bei einem Graukeil der Fall wäre und bei der vorliegenden Konstruk tion nur an Stelle des Spaltbildes der Fall ist, sondern durch Verkleine rung der Querschnittfläche und damit des Lichtflecks auf der Emp fangsfläche. Ob dabei die Lötstellen vom Licht getroffen werden ode nicht, ist bei der guten Wärmeleitfähigkeit der dünnen Lamellen, di die Auffangsfläche der Mollschen Säulen bilden, völlig gleichgültig Zwei gleichnamige Pole der Säulen sind miteinander verbunden und die beiden anderen liegen an einem Mollschen Galvanometer. Diese ist infolge seiner grossen Empfindlichkeit, kurzen Einstelldauer und durch den magnetischen Nebenschluss, der es genau aperiodisch zu machen gestattet, für den vorliegenden Zweck sehr gut geeignet Die Apparatur ist so aufgestellt, dass man gleichzeitig die Skala in Fernrohr beobachten und das Photometer bedienen kann. Dabei is zu verhüten, dass der Beobachter nicht etwa z. B. durch unwillkür liches Anhauchen der Platte oder anderer optischer Teile die Messung fälscht.

Zum mechanischen Aufbau des Photometers sei folgendes gesagt es sind Möglichkeiten für drei Parallelverschiebungen zu schaffen. Erstens ist die Platte und das Aufnahmeblatt der Kurve senkrech

Ebene der Optik (in Fig. 2 Papierebene) in der Richtung der llenlängenänderung auf der Platte zu bewegen. Ferner muss eine tierbewegung vorgesehen werden, die es gestattet die beiden ltbilder zu nähern oder zu entfernen, und drittens ist natürlich Keil samt dem Zeichenstift zu bewegen. Platte und Aufnahme-tt sind auf den beiden Flächen eines Z-förmigen Schlittens gelagert, auf runden Schienen (Sch_1, Sch_2) verschiebbar ist. Die Betätigung lgt von Hand und es ist nur durch eine Zahnleiste (in der Figur ht zu sehen) mit einschnappendem Stift dafür gesorgt, dass dabei iz ungefähr gleiche Verschiebungswege zwischen den einzelnen

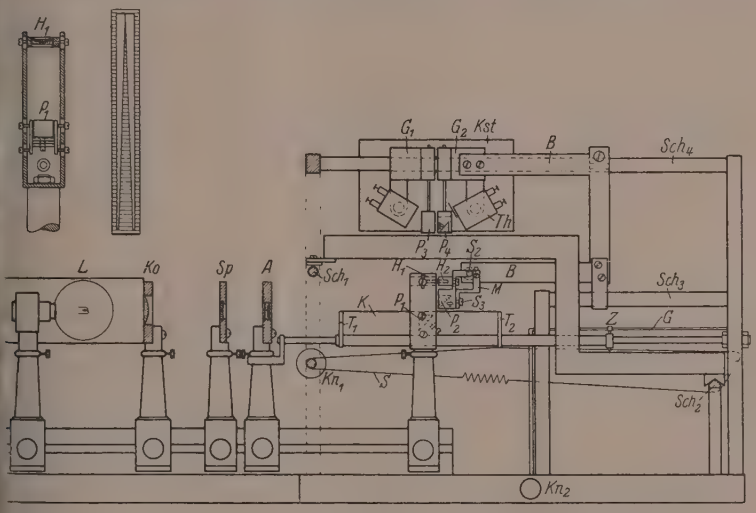


Fig. 2.

unkten eingehalten werden können aber nicht müssen. Die Bewegung betrifft den Bügel B, an dessen einem Ende das onsprisma P_2 und der halbe Achromat H_2 befestigt ist und anderes Ende die eine Thermosäule nebst Prima P_4 trägt. ch auf runden Schienen (Sch_3, Sch_4) in Richtung der optischen schiebbar und gestattet so die oben bezeichnete Bewegung Spaltbildes. Die Gabelblende endlich ist durch die Träger T, der vordere oben durchbrochen ist, mit einem Rohr ver-s auf einer runden Messingstange aufgezogen ist und am ren Ende den Kreuzkopf mit der Zeichennadel (Z) trägt. Die Be-ung erfolgt mit einem Schnurzug durch Drehen des Knopfes Kn_1

und das Niederdrücken der Nadel durch Betätigung eines einfach Gestänges (G) (in der Figur nur angedeutet) von Kn_2 aus. Die Therm säulen sind an der oberen durchlaufenden Schiene, die etwas hint der Ebene der Optik liegt, befestigt: geeignete Gussstücke (G_1, G von denen eines festgeklemmt und das andere mit dem Bügel B ve bunden ist, tragen hinten je einen beweglichen Arm, der in ein Bohrung den Stift der Thermosäule hält. In vertikalen Bohrung von G_1, G_2 ist je ein Messingstift festgeklemmt, der das Prisma bzw. P_4 in einer Gabel hält und eine Verschiebung in vertikaler Ric tung sowie eine Verdrehung ermöglicht. Diese Prismen sind auss dem um eine horizontale Achse verdrehbar, und zwar ist an der Zin blechfassung ein Stift befestigt, der in der Gabel gelagert ist, so d sich das Prisma um seine rechtwinklige Kante drehen kann. Die E wegung erfolgt durch eine Schraube. Bezüglich der übrigen Opt sei noch bemerkt, dass natürlich auch hier für alle Teile geeign Justiermöglichkeiten vorgesehen sein müssen.

Die Scheinwerferlampe, Kondensor, Prisma P_1 und Halblinse (letztere zwei übereinander) sind auf Reitern auf einer optisch Bank montiert und gestatten so, leicht eine axiale Verschiebung u eine Drehung um die Vertikale. Eine kleine Querverschiebung durch die Art der Befestigung an einer vertikal angefeilten Fläc der Reiterstiften mit einer Schraube und Langloch gewahrt. D letzte Reiter trägt einen U-förmigen Bügel aus starkem Messingble worin unten das Prisma P_1 und oben H_1 eingesetzt sind (siehe Nebe figur). P_1 sitzt in einer eigenen Fassung, die mit vier Schrauben der Gabel befestigt ist und so durch entsprechendes Anziehen u Lüften derselben eine Drehung um die optische Achse und eine kle Querverschiebung ermöglicht. Ausserdem ist das an der Rückse und den Seitenflächen mit Zinkblech umkleidete Prisma noch dur zwei Schrauben in der Höhe verstellbar und um die Querachse schwe bar. Der darübersitzende halbe Achromat ist in ein entsprechend a gedrehtes Messingstück als Fassung gekittet und kann mit den zw Schrauben in den Langlöchern der Gabel in seiner Achse verscho werden. Das Prisma P_2 nebst Halbachromaten sitzt an dem ob erwähnten Bügel. Auch hier ist durch die Art der Befestigung e Reihe von Justiermöglichkeiten gegeben. Der Messingarm M, der d Prismenträger mit dem Bügel verbindet, gestattet infolge des La loches ausreichende Vertikalverschiebung. Das Prisma selbst ist P_3 und P_4 um eine Querachse verdrehbar.

Neben der einmaligen Justierung, die alle Teile betrifft und deren sführung einige Zeit in Anspruch nehmen kann, sind eine Reihe ı Bewegungsmöglichkeiten vorgesehen, die bei jeder oder fast bei er Aufnahme durchzuführen sind. Sie betreffen alle die Lage der tte oder die Lage der Spaltbilder auf der Platte. Dazu gehört ächst eine Feinverdrehbarkeit von P_2 um die horizontale optische ıse, an der auch H_2 teilnimmt und die es gestattet, das eine Spalt- l senkrecht zu seiner Längsausdehnung zu verschieben. Damit ın man eine eventuelle Parallelverrückung der Spektren gegen- ander korrigieren. Dies wird so erreicht, dass um das untere Ende Bügels B eine Gabel greift, die mit dem Prismenträger fest bunden ist, vorn eine randrierte Schraube (S_2) und hinten eine ler trägt, die sich beide an den Bügel legen. Durch Anziehen der ıraube wird der Prismenhälter um S_3 als Achse gedreht. Die Platte d mit Federn an einen Holzrahmen gepresst, der seitlich ver- iebbar im oberen Winkeleisenrahmen des Z-förmigen Schlittens t (in der Figur weggelassen). Er ist durch drei Fussschrauben as vertikal verstellbar und verdrehbar. An der linken vorderen te steht eine Nase gegen die Innenseite der Vorderfläche des Eisen- mens. An der rechten Seite ist oben am Holzrahmen eine nach n über den Rand des Eisenrahmens vorragende Schraube befestigt, der eine randrierte Mutter sitzt, deren vorstehender Rand sich vorn an das Winkeleisen legt. Ihr gegenüber sorgt innen eine ttfeder für sicheres Anlegen. Durch Verdrehen dieser Mutter kann der Holzrahmen um die linke vordere Ecke gedreht werden. s Aufnahmeblatt ist auf eine Holzplatte aufgespannt, die im unteren hmen des Schlittens liegt. Zwei Federn sorgen dafür, dass sie ner wieder an der gleichen Stelle (mit zwei Kanten anliegend) esetzt wird.

Der Messvorgang gestaltet sich folgendermassen. Nach Aufnahme Entwicklung der Platte (Standentwicklung, 10 Minuten) werden hst auf allen Spektren Wellenlängenmarken angebracht. Als dienen eingeritzte Striche im schmalen dunklen Teil zwischen uminiumlinien 3082 und 3092·7 Å, die im Unterwasserfunken- n scharf in Absorption (auf der Platte weiss) erscheinen. ngeritzter Strich ist leichter im Photometer einzustellen als Linie auf der Platte. Hierauf wird die Platte ins Photometer racht, h. d. mit der Schichtseite nach unten auf den Holzrahmen egt und durch die vier Federn befestigt. Durch Verschieben und

Verdrehen werden die Spaltbilder symmetrisch zu einem Doppelspektrum gestellt und mit den Wellenlängenmarken auf jedem Spektrum zur Deckung gebracht. Dabei wird die Platte von unten mittels eines ungefähr doppelt vergrössernden Hohlspiegels betrachtet. Wenn man ein Stück weisses Papier oben auf die Platte legt sind die Spektren und die Striche leicht zu erkennen. Man markiert dann zunächst die Wellenlängenmarken indem man die Nadel an zwei Stellen des Aufnahmeblattes, nämlich bei weit nach rechts und weit nach links verschobenem Keil, niederdrückt. Diese zwei Punkte werden durch einen Bleistiftstrich verbunden und diese Linie zum Einstellen aller weiteren Doppelspektren auf die Wellenlängenmarke benutzt.

Die Messung wird, wie gesagt, durch Einstellen der Keilblende bis zum Galvanometerausschlag 0 durchgeführt. Dabei ist von Zeit zu Zeit die Nullstellung des Instrumentes nach Abdecken des Spaltes an einer Schraube am Fernrohr zu korrigieren. Aus den Kurven der sechs Doppelspektren kann man dann mit Hilfe einer Frequenzeichkurve des Spektrographen in der oben geschilderten Weise punktweise die endgültige Absorptionskurve konstruieren. Die Frequenzbestimmung erfolgt in der Weise, dass man den Abstand zwischen der Ordinate des gerade betrachteten Punktes und der Wellenlängenmarke in den Zirkel nimmt und die Stelle der Eichkurve sucht, die denselben Abstand von der als Ordinate eingezeichneten Linie 3087 Å oder 32400 cm^{-1} hat.

Fehlerdiskussion.

Zum Vergleich der hier dargestellten Methode mit anderen dient Fig. 3. Die dort dargestellte Kurve stammt von G. Rössler[1]), der Kaliumchromat in alkalischer Lösung nach verschiedenen photographischen Methoden gemessen hat. Die ausgezogene Linie wurde mit Werten aus Rösslers Tabelle konstruiert (Kreuze) und aus ihnen wurden einige Werte von Halban zur Ergänzung herangezogen. Diese letzteren Punkte (Ringe) wurden auch aus Rösslers Tabelle entnommen und als λ-Wert die dort interpolierte Zahl eingesetzt.

Die Dreiecke in der Figur sind die vom Verfasser gemessenen Werte; die auf den horizontalen Linien liegenden Punkte a, b, c, d, f, g, i, k, p, q, r, t und v sind direkt als Schnittpunkte von Intensitätsmarke und Nullinie gewonnen und die Punkte e, h, s und u durch

[1]) G. Rössler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2608. 1926.

erpolation gefunden. In diesem Beispiel ist die ungünstige Lage Intensitätsmarken dadurch erklärt, dass die Sektoren für späteres eiten so abgeglichen sind, dass sie in der Extinktionskurve unihr gleichen Vertikalabständen entsprechen. In der log E-Kurve ken sie dann natürlich hinauf und zusammen.

Für die Punkte l, m, n, o waren die Interpolationsbedingungen echt. Ein so tief liegendes Gebiet hat aber vom chemischen ndpunkt wenig Interesse. Um für die Figur die Vollständigkeit erreichen, wurde die Lösung nochmals mit der doppelten Schicht-

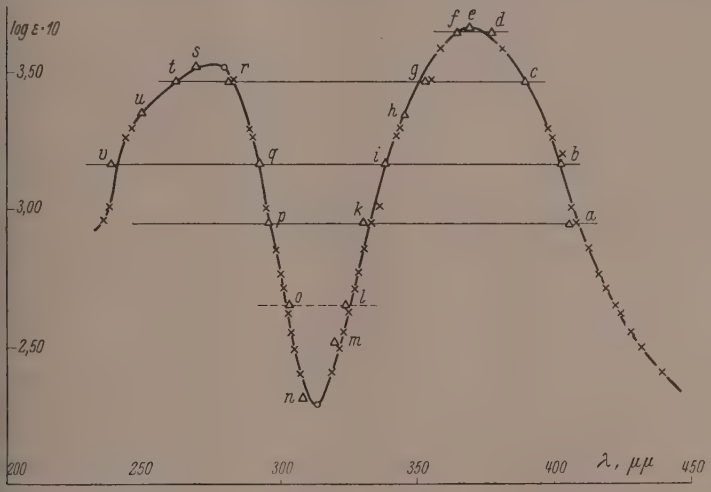


Fig. 3.

e aufgenommen und die Punkte o und e direkt und m und n ch Interpolation bestimmt.

e man sieht, ist die Übereinstimmung mit RÖSSLERS Kurve cht gute. Wenn man sie mit der Übereinstimmung der verenen Methoden bei RÖSSLER vergleicht, muss man bedenken, immer an derselben Lösung von demselben Beobachter gerde. Erfahrungsgemäss sind dann die Werte viel besser baar, als wenn man, wie dies z. B. vom Verfasser für KNO_3 geführt wurde, Werte aus verschiedenen Arbeiten zusamment.

Die Werte sind in sich bis auf 1 bis 2% reproduzierbar. Die olute Genauigkeit dürfte ungefähr 3 bis 4% betragen. In flachen

Teilen der Kurve ist die hier geschilderte Methode den üblichen Verfahren des Aufsuchens von Punkten gleicher Schwärzung bestimmt überlegen. Bei sehr spitzen steilen Banden wird die Ausmessung ziemlich mühsam. Das auch dann gute Werte herauskommen können zeigen Vergleiche an Perylenderivaten die im sichtbaren Teil vor A. Dadieu[1]) gemessen wurden. Sehr scharfe Maxima werden wohl durch den relativ breiten Photometerspalt (0·2 mm) etwas abgeflacht erscheinen, doch ist solchen Formen auch mit anderen Methoden schwer beizukommen und es bleibt nur die zeitraubende Ausmessung im Mikrophotometer.

Jedenfalls erscheint das Verfahren für Zwecke der chemischen Konstitutionsprobleme brauchbar. Die Vorteile gegenüber den anderen photographischen Methoden sind: Genaue Bestimmung der Maxima Unabhängigkeit von der Lage der Bezugsspektren, vorteilhaftes Arbeiten in flachen Gebieten und die Vorteile einer kontinuierlichen Lichtquelle, die besonders bei schmalen Banden zur Geltung kommen Dem steht gegenüber: Geringere Genauigkeit an den steilen Kurvenstellen und gegenüber der Verwendung von Lichtquellen mit Linienspektren geringere Sicherheit in der Wellenlängen- (Frequenz-bestimmung.

[1]) A. Dadieu, Z. physikal. Ch. **135**, 347. 1928. (B) **2**, 253. 1929.

Dipolmessungen an Benzolderivaten. II.

Einige Aminoabkömmlinge.

Von

L. Tiganik.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 31.)

Es werden 16 Dipolmomentwerte mitgeteilt. Der Richtungssinn des NH_2-ppenmomentes erweist sich in allen Fällen als gleich dem der Methylgruppe. Ein Ausdruck für das Gesamtmoment eines Dipolmoleküls mit zwei freien tationen kommt zur Verwendung; mit diesem wird die Neigung des Dipolmentes der NH_2-Gruppe gegen die Bindungsvalenz auf etwa 40° abgeschätzt.

In der ersten Abhandlung dieser Serie[1]) behandelten wir nur nzolabkömmlinge mit „regulären" Gruppen, d. h. solche, deren uppenmoment in die Richtung der bindenden Valenz fällt. Die fachsten Vertreter regulärer Gruppen sind neben Wasserstoff die logen-, Methyl- und Nitrogruppen.

Das elektrische Moment der NH_2-Gruppe fällt nicht in die Bingsvalenz; daher wird es als ein „schiefes" bezeichnet. Bei den gend behandelten Aminobenzolen versagt daher das klassische ktoradditivitätsgesetz von Thomson[2]), ähnlich wie in den Fällen t Hydroxyl-, Methoxyl- und Äthoxylgruppen[3]). Während letztere lle auf den gewinkelten Bau der *O*-Gruppe zurückzuführen sind, klärt sich das schiefe Moment der NH_2-Gruppe durch den pyralalen Bau des Ammoniakmoleküls, wie er aus Stabilitätsbetrachtungen[4]) und Absorptionsbandenanalyse[5]) gefolgert wurde.

Dipolmomentuntersuchungen an Aminobenzolen, die meist neueren tums sind, brachten kurzgefasst folgendes: Es zeigten sich Insequenzen, die teils verschieden, teils überhaupt nicht gedeutet rden. Wenn auch der NH_2-Gruppe ein schiefes Moment ureigen

---

[1]) L. Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931. [2]) J. J. Thomson, Phil. . **46**, 513. 1923. [3]) Vgl. z. B. A. Weissberger und R. Sängewald, Physi. Z. **30**, 792. 1929, wo weitere Literatur verzeichnet. [4]) P. Debye, Polare ekeln. Leipzig 1929. [5]) R. M. Badger und R. Mecke, Z. physikal. Ch. (B) **5**, . 1929, ref. R. Mecke, Physikal. Z. **30**, 907. 1929. R. M. Badger und C. H. TWRIGHT, Physic. Rev. **33**, 692. 1929; vgl. auch: J. W. Ellis, Physic. Rev. 395. 1930; R. M. Badger, Physic. Rev. **35**, 1038. 1930.

ist, kann dieses, wie HASSEL und NÆSHAGEN[1]) feststellten, zuweilen in die Benzolebene zu liegen kommen. Die dem Organiker geläufige Tatsache, dass die Amino- neben der Methylgruppe positiv ist, stellten FOGELBERG und WILLIAMS[2]) in Frage an Hand des Ganges der Momente der Toluidine; sie meinen, dass der NH_2-Gruppe, ähnlich wie der Hydroxyl-, Methoxyl- usw.-Gruppe, kein bestimmter elektrischer Charakter zuzuschreiben sei. Auch die Erklärung des Wertes des Moments von *m*-Phenylendiamin schien noch umständlich[2]).

Will man die Dipolmomente aromatischer Amine auf das Benzolproblem anwenden, wären meines Erachtens verschieden alkylierte Amine, wie sie z. B. von WEISSBERGER und SÄNGEWALD[3]) untersucht wurden, vorerst anzuschliessen bzw. die ganze Untersuchung mit der gleichen Gruppe auszuführen, denn die Form der *N*-Pyramide ist durch die Polarisation des *N*-Atoms bedingt, d. h. die Winkel der Pyramide werden mit den an das Zentralatom gebundenen Atomen oder Gruppen variieren[4]). Bereits WILLIAMS und FOGELBERG[5]) weisen darauf hin, dass man prinzipiell keine Schlüsse aus dem Gang der methylierten Verbindungen auf den Gang der unmethylierten Grundkörper ziehen darf.

Wenn man der *OH*-Gruppe bzw. den Alkoxylgruppen einen ausgesprochenen Ladungssinn abspricht, so ist dieses plausibel, da hier das Moment nahezu senkrecht auf der Benzolkernebene stehen dürfte. Auf Grund meiner im folgenden mitgeteilten Messungen verhält sich die NH_2-Gruppe im Gegensatz zu FOGELBERG und WILLIAMS[2]) nicht ähnlich: das Moment der NH_2-Gruppe behält in allen Fällen den Richtungssinn desjenigen der Methylgruppe; es wäre daher interessant zu versuchen den Winkel zwischen der Valenzrichtung und dem Moment hier erstmalig, wenn auch schätzungsweise, zu fassen.

Um alle verfügbaren Messungen zur Berechnung heranziehen zu können, müssen wir einen allgemeinen Ausdruck für das Gesamtmoment eines Dipolmoleküls mit zwei rotierenden „schiefen" Gruppen ableiten. Indem wir die Gruppenmomente als konstant ansehen, eine Deformation der Liganden in Abrede stellen, vollkommen freie Rota-

---

[1]) O. HASSEL und E. NÆSHAGEN, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931. [2]) J. M. FOGELBERG und J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **32**, 27. 1931. [3]) A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 237. 1929. [4]) Vgl. z. B. O. STEIGER, Helv. phys. Acta **3**, 161. 1930, Physikal. Z. **32**, 425. 1931. [5]) J. W. WILLIAMS und J. M. FOGELBERG, Physikal. Z. **31**, 363. 1930.

)n postulieren und auf die Fassung der von EUCKEN und MEYER[1]) finierten Drehungspolarisation verzichten, leitet sich ein solcher sdruck in elementarer Form wie folgt ab:

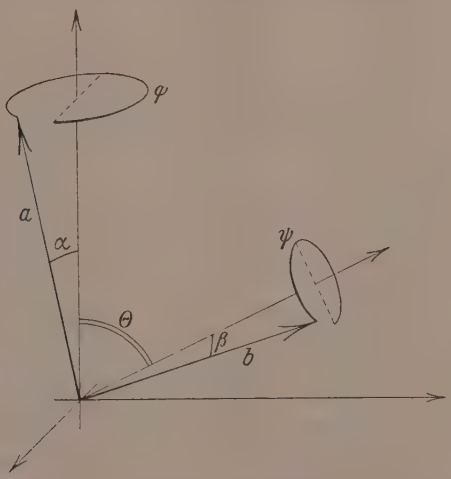
Unter der Annahme der Additivität der Polarisation, gemäss er Definition, setzt sich das Quadrat des Dipolmomentes eines Dipolmisches additiv aus den Dipolmomentquadraten der Komponenten sammen.

Wenn zwei Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ (unter den Winkeln α und β um ei sich unter dem Winkel Θ schneidenden Achsen) als vollkommen i rotierend gedacht werden können, so ist das Quadrat des resulrenden gemittelten Vektors gleich

$$\frac{1}{4\pi^2}\oint_{\varphi}\oint_{\psi}(\mathfrak{a}+\mathfrak{b})^2\, d_\varphi\, d_\psi\,. \tag{1}$$

Hieraus ergibt sich das wahrscheinlichste Dipolmoment μ bei behinderter Rotation der beiden Teildipolmomente a und b mit r in der Figur gegebenen Winkelbezeichnung zu

$$\mu = \sqrt{a^2+b^2+2ab\cos\alpha\cos\beta\cos\Theta}\,. \tag{2}$$



Dieser Ausdruck deckt sich, spezialisiert, mit den Formeln von LLIAMS[2]) und SACK[3]), birgt aber auch deren Schwächen. Wir wollen

[1]) A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. [2]) J. W. WILLIAMS, hysikal. Ch. (A) **138**, 75. 1928. Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie Heft 5, 1930. [3]) H. SACK, Ergebn. d. exakt. Naturw. 8, 307. 1929.

ihn bei der Diskussion der Messergebnisse anwenden, im Auge behaltend, dass er nur bedingten Wert hat, und wohl weniger wegen der Nichtberücksichtigung der Rotationsbehinderung (in der *m*- und *p*-Lage), als wegen der Vernachlässigung der induzierten Momente im Sinne Smallwood-Herzfelds[1]). Da die Elektronenpolarisation der NH_2-Gruppe in die Grössenordnung derjenigen der CH_3-, *Cl*- und NO_2-Gruppe fällt, dürfte hier der „Orthoeffekt" im selben Masse zur Geltung kommen wie bei der „primitiven" vektoriellen Addition. Eine allgemeine exakte Behandlung des Problems dürfte meines Erachtens erst dann einsetzen, wenn die Frage der Wechselwirkung „positiver" und „negativer" Dipolmomente, die ich bei den chlorierten, bromierten und nitrierten Toluolen[2]) anschnitt, geklärt ist[3]).

Indem ich in Einzelheiten der Messungsausführung und der Berechnung der Resultate auf die erste Abhandlung[1]) verweise, gebe ich wiederholend die benutzten Symbole in folgender Tabelle wieder:

ε = Dielektrizitätskonstante,
ϱ = Dichte,
P = Molekularpolarisation des gelösten Stoffes,
$\overline{P}$ = Gesamtpolarisation der Lösung,
P_∞ = aus dem P, *m*-Gang graphisch extrapolierte Polarisation des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung.
P_E = Elektronenpolarisation bzw. Verschiebungspolarisation,
P_E (add) = Elektronenpolarisation, gleich der additiv gefundenen Molrefraktion für *Na*-Licht,
P_E (L.B.) = Landolt-Börnstein entnommene Molrefraktion für *Na*-Licht,
μ = Dipolmoment,
μ_D = Dipolmoment, bezogen auf die Natrium-*D*-Linie.
Molproz. = die mit 100 multiplizierte Molarität (m) der Lösung an Gelöstem.

10^{-18} elektrostat. Einh. ist bei allen Dipolmomentangaben fortgelassen.

---

[1]) H. M. Smallwood und K. F. Herzfeld, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930.
[2]) L. Tiganik, Z. physikal. Ch. (B), **13**, 425. 1931. [3]) Soviel ich aus dem eben in Bearbeitung befindlichen Material ersehen kann, ist (in ähnlichen Fällen) ein Induktionseffekt vorhanden, nur dass er wesentlich klein ist. Die Verhältnisse scheinen komplizierter zu sein, als vorauszusehen war.

Messungen.

Als Lösungsmittel diente Benzol; gearbeitet wurde meist bei 20° C.

Anilin. 20° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat, mit *Zn*-Staub in einer CO_2-Atmosphäre mehrmals destilliert.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0{\cdot}8780_5$	2·2825	26·619	—
0·5669	0·8789	2·3031	26·919	79·6
1·0053	0·8796	2·3191	27·151	79·5
2·1431	0·8814	2·3609	27·746	79·2
4·1411	0·8846	2·4352	28·779	78·8
				79·7

P_E (L.B.) = 30·6 und P_∞ = 79·7 ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{1{\cdot}52}$.

Literaturwerte: $\mu = 1{\cdot}51$[1]), 1·55[2]), 1·60[3]).

o-Phenylendiamin.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *o*-Nitranilin nach Hübner[4]) hergestellt. Trotz etwa zwölfmaliger Kristallisation aus Alkohol und Chloroform mit und ohne Kohle behielt es einen Stich ins glimmerartig Gelb-Graue.

20° C.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·6106	0·8799	2·3039	26·936	78·8
1·0995	0·8812	2·3209	27·189	78·6
				79·0

P_∞ = 79·0 und P_E(add) = 35·0 ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{1{\cdot}44}$.

Aus Löslichkeitsgründen wurde noch bei 30° C gemessen.

30 °C.

Molproz.	ϱ	ε	P	P
0·0000	0·8674	2·2605	26·621	—
0·6106	0·8692	2·2808	26·930	77·3
1·0995	0·8706	2·2971	27·175	77·1
2·0521	0·8733	2·3287	27·648	76·7
				77·5

P_∞ = 77·5 und P_E(add) = 35·0 ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{1{\cdot}44}$.

Williams und Fogelberg[5]) fanden den Wert $\mu = 1{\cdot}45$.

[1]) K. Hojendahl, „Studies of Dipole Moment", Kopenhagen 1928; ref. Physikal. Z. **30**, 391. 1929. [2]) O. Hassel u. A. H. Uhl, Z. physikal. Ch. (B) 8,187. 1930. J. Estermann, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 134. 1928. [4]) H. Hübner, Lieb. Ann. **209**, 1. 1881. [5]) J. W. Williams und J. M. Fogelberg, Physikal. Z. **31**, 363. 1930.

Noch möchte ich erwähnen, dass nach einer Molekulargewichtsbestimmung seitens Herrn H. Konts das *o*-Phenylendiamin in Benzol nicht merklich assoziert ist.

m-Phenylendiamin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *m*-Nitranilin hergestellt. Durch vielmalige Kristallisation gereinigt, wurde es doch nicht ganz farblos, sondern behielt einen Stich ins Bläulich-Graue.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8789	2·2825	26·594	—
0·6115	0·8807	2·3138	27·053	101·8
1·1147	0·8823	2·3397	27·425	101·2
1·5448	0·8836	2·3616	27·738	100·7
				102·5

Mit $P_\infty = 102{\cdot}5$ und $P_E(\text{add}) = 35{\cdot}0$ erhalten wir ein Moment $\mu_D = \mathbf{1{\cdot}79}$.

Williams und Fogelberg[1]) kommen zum Wert $\mu = 1{\cdot}8$, der in einer referierten Arbeit[2]) zu 1·79 wird.

p-Phenylendiamin. 40° C.

War ein Kahlbaumsches Präparat, das durch Sublimation und Kristallisation gereinigt, vollkommen farblos zur Messung kam.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8567	2·2384	26·618	—
0·3702	0·8579	2·2522	26·829	83·5
0·5126	0·8584	2·2578	26·912	84·1
0·7274	0·8590	2·2660	27·039	84·5
				83·0

Auffällig, dass P mit der Konzentration steigt.

Mit $P_\infty = 83$ und $P_E(\text{add}) = 35$ haben wir das Moment $\mu_D = \mathbf{1{\cdot}56}$.

Williams und Fogelberg[1]) nennen $\mu = 1{\cdot}5$, das in einer späteren referierenden Arbeit[2]) den Wert 1·58 annimmt. Ein früherer Wert $\mu = < 0{\cdot}3$ von Williams[3]) ist sicher verfehlt.

o-Toluidin. 20° C.

War ein Kahlbaumsches Präparat; nach der Oxalsäuremethode gereinigt; in CO_2 fraktioniert.

---

[1]) J. W. Williams u. J. M. Fogelberg, Physikal. Z. **31**, 363. 1930. [2]) J. M. Fogelberg u. J. W. Williams, Physikal. Z. **32**, 27. 1931. [3]) J. W. Williams, Physikal. Z. **29**, 683. 1928.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5173	0·8788	2·3024	26·935	87·9
1·0304	0·8796	2·3222	27·247	87·7
2·0581	0·8812	2·3620	27·867	87·3
4·0656	0·8842	2·4400	29·061	86·7
				88·1

P_E(L.B.)$=35{\cdot}4$ und $P_\infty=88{\cdot}1$ ergeben ein Moment $\mu_D=1{\cdot}58$.

Literaturwert: $\mu=1{\cdot}44$[1]).

m-Toluidin. 20° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat, in CO_2 fraktioniert.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5240	0·8788	2·2993	26·892	78·9
0·9940	0·8794	2·3144	27·137	78·9
2·0132	0·8808	2·3474	27·668	78·8
4·0156	0·8836	2·4131	28·706	78·6
				78·9

$P_\infty=78{\cdot}9$ ergibt mit P_E(L.B.)$=35{\cdot}3$ ein Moment $\mu_D=1{\cdot}44$.

Literaturwert: $\mu=1{\cdot}57$[1]).

p-Toluidin. 20° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat „für wissenschaftliche Zwecke"; aus Ligroin kristallisiert.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5099	0·8788	2·2962	26·846	71·4
1·0437	0·8795	2·3106	27·085	71·4
2·0099	0·8808	2·3369	27·517	71·4
4·1983	0·8839	2·3970	28·492	71·3
				71·5

$P_\infty=71{\cdot}5$ und P_E(add)$=35{\cdot}2$ ergeben ein Moment $\mu_D=1{\cdot}31$.

Literaturwert: $\mu=1{\cdot}65$[1]).

[1]) J. M. Fogelberg und J. W. Williams, Physikal. Z. 32, 27. 1931, nach Daten von I. J. Cartwright.

o-Chloranilin. 20° C.

Ein „Kahlbaum"-Präparat.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5307	0·8803	2·3083	27·014	101·2
1·0246	0·8830	2·3322	27·379	100·9
2·0214	0·8864	2·3804	28·104	100·1
4·1417	0·8951	2·4830	29·601	98·7
				101·6

P_E(L.B.)=35·5; dieser Wert ergibt mit P_∞=101·6 ein Moment μ_D=**1·77**.

Literaturdaten: μ=1·81[1]) und 1·84)[2].

m-Chloranilin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *m*-Chlornitrobenzol hergestellt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8781	2·2825	26·618	—
0·5674	0·8804	2·3426	27·506	183·1
1·0487	0·8824	2·3934	28·238	181·2
1·3692	0·8837	2·4272	28·718	180·0
4·1009	0·8950	2·7165	32·561	171·6
				185·0

P_∞=185 und P_E(L.B.)=35·6 ergeben ein Moment μ_D=**2·66**.

Literaturwerte: μ=2·70[1]) und 2·91[2]).

p-Chloranilin. 20° C.

War ein Präparat „Kahlbaum"; wiederholt aus Benzol kristallisiert.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0{\cdot}8781_0$	2·2825	26·618	—
0·5130	0·8802	2·3504	27·613	220·7
1·0038	0·8823	2·4152	28·534	217·5
2·0177	0·8865	2·5492	30·365	212·3
4·2058	0·8956	2·8382	33·992	201·9
				223·0

P_∞=223 und P_E(add)=36 ergeben ein Moment μ_D=**2·97**.

Literaturwerte: μ=2·93[3]) und 3·00[2]).

[1]) O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931. [2]) J. M. Fogelberg und J. W. Williams, Physikal. Z. **32**, 27. 1931. [3]) A. E. Eide und O. Hassel, Tidsskr. for Kjemi og Bergvesen **10**, 93. 1930. O. Hassel, Z. Elektrochem. **36**, 735. 1930.

o-Bromanilin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *o*-Bromnitrobenzol mit $Sn + HCl$ rgestellt. Fraktioniert, kristallisiert und wieder im Vakuum de- lliert.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0{\cdot}8789_0$	2·2825	26·594	—
0·5609	0·8837	2·3103	27·028	104·1
0·9270	0·8869	2·3284	27·309	103·8
2·0702	0·8967	2·3849	28·174	103·0
4·1861	0·9149	2·4894	29·727	101·4
				104·4

$P_\infty = 104{\cdot}4$ und $P_E(\text{add}) = 38{\cdot}4$ ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{1{\cdot}77}$.

m-Bromanilin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *m*-Bromnitrobenzol mit $Sn + HCl$ rgestellt; durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum gereinigt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0{\cdot}8781_0$	2·2825	26·618	—
0·5550	0·8827	2·3411	27·496	184·9
1·2018	0·8882	2·4092	28·490	182·4
2·1520	0·8962	2·5091	29·902	179·3
4·1714	0·9131	2·7208	32·721	172·9
				187·0

$P_\infty = 187$ und $P_E(\text{L.B.}) = 38{\cdot}6$ ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{2{\cdot}65}$.

p-Bromanilin. 20° C.

Wurde aus dem Kahlbaumschen *p*-Bromnitrobenzol mit $Sn + HCl$ rgestellt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0{\cdot}8789_0$	2·2825	26·594	—
0·5772	0·8840	2·3602	27·735	224·3
1·0533	0·8881	2·4244	28·650	221·8
2·4100	0·9000	2·6067	31·122	214·5
4·1834	0·9154	2·8449	34·101	206·1
				227·5

$P_\infty = 227{\cdot}5$ und $P_E(\text{add}) = 38{\cdot}6$ ergeben ein Moment $\mu_D = \mathbf{2{\cdot}99}$.

o-Nitranilin. 20° C.

War ein Kahlbaumsches Präparat, durch Kristallisation gereinigt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0{\cdot}8786_0$	2·2825	26·603	—
0·5374	0·8814	2·4283	28·677	412·6
1·0023	0·8839	2·5571	30·403	405·7
2·0556	0·8895	2·8622	34·137	393·1
4·1821	0·9008	3·5195	40·819	366·5
				419·0

$P_\infty = 419$ und $P_E(\text{add}) = 37$ ergeben ein Moment $\mu_D = 4{\cdot}25$.

HØJENDAHL[1]) fand $\mu = 4{\cdot}45$.

m-Nitranilin. 40° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat, durch Kristallisation gereinigt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	$0{\cdot}8569_3$	2·2370	26·590	—
0·5439	0·8599	2·4135	29·190	504·6
1·2710	0·8639	2·6496	32·365	481·0
2·2071	0·8680	2·8957	35·360	459·2
				520

$P_\infty = 520$ und $P_E(\text{add}) = 37$ ergeben ein Moment $\mu_D = 4{\cdot}94$.

HØJENDAHL[1]) fand den Wert 4·72.

p-Nitranilin. 70° C.

Ein Kahlbaumsches Präparat, durch Kristallisation gereinigt.

Molproz.	ϱ	ε	$\overline{P}$	P
0·0000	0·8253	2·175	28·615	—
0·2577	0·8266	2·293	28·494	756
0·5304	0·8280	2·420	30·406	741
1·0779	0·8308	2·671	33·884	701
				780

$P_\infty = 780$ und $P_E(\text{add}) = 37$ ergeben ein Moment $\mu_D = 6{\cdot}4$.

HØJENDAHL[1]) mass den Wert 7·1.

Diskussion.

Zur Übersicht seien die Resultate der Messungen folgend tabellarisch zusammengefasst. Da wir für die Berechnungen noch einige

[1]) K. HØJENDAHL, „Studies of Dipole Moment", Kopenhagen 1928; ref. Physikal. Z. **30**, 391. 1929.

terer, früher[1]) mitgeteilter Dipolwerte bedürfen, seien diese angsweise beigefügt.

NH_2	
in	$\mu = 1{\cdot}52$
NH_2, NH_2	
enylendiamin	1·44
henylendiamin	1·79
enylendiamin	1·56
CH_3, NH_2	
luidin	1·58
oluidin	1·44
luidin	1·31
Cl, NH_2	
loranilin	1·77
hloranilin	2·66
loranilin	2·97
Br, NH_2	
o-Bromanilin	$\mu = 1{\cdot}77$
m-Bromanilin	2·65
p-Bromanilin	2·99
NO_2, NH_2	
o-Nitranilin	4·25
m-Nitranilin	4·94
p-Nitranilin	6·4
Früher	
Toluol	0·39
Chlorbenzol	1·56
Brombenzol	1·53
Nitrobenzol	3·97

Stellen wir die korrespondierenden beobachteten Dipolmomente eneinander und fügen diesen eingeklammert die unter den üblichen nkeln 60°, 120° und 180°, entsprechend der Ortho-, Meta- und alage, durch plane Addition der Grundvektoren berechneten Werte so ergibt sich folgende Tabelle:

Liganden / der	+ + *NH_2, NH_2*	+ + *CH_3, NH_2*	− + *Cl, NH_2*	− + *Br, NH_2*	− + *NO_2, NH_2*
o-Lage	1·44 (2·63)	1·58 (1·74)	1·77 (1·54)	1·77 (1·53)	4·25 (3·47)
-Lage	1·79 (1·52)	1·44 (1·37)	2·66 (2·67)	2·65 (2·64)	4·94 (4·91)
-Lage	1·56 (0)	1·31 (1·15)	2·97 (3·08)	2·99 (3·05)	6·4 (5·5)

Auffällig ist die Übereinstimmung der Dipolmomente der Chlor- Bromaniline.

Sieht man von den Phenylendiaminen ab, so erweckt ein flüchr Überblick der Tabelle den Eindruck eines durchaus „normalen" haltens der NH_2-Gruppe, d. h. ihr Dipolmoment scheint mit der $_3$-Gruppe gleichsinnig gerichtet zu sein und in die Bindungsvalenz fallen; die „theoretischen" eingeklammerten Werte wären nur nach

[1]) L. Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931.

Smallwood-Herzfeld zu korrigieren und fielen dann erwartungsgemäss mit den beobachteten Werten zusammen.

Dass dieses „normale" Verhalten der NH_2-Gruppe gewissermassen vorgetäuscht ist, ergibt sich an Hand folgender Betrachtung.

Schreiben wir unsere oben abgeleitete Formel (2) in einer bequemeren Form hin.

Wenn ein Dipolmoment b in die Bindungsvalenzrichtung fällt, das andere, a, mit diesem den Winkel α einschliesst, so ist das resultierende Moment:

$$\mu_{ortho} = \sqrt{a^2 + b^2 + ab\cos\alpha} \qquad \alpha = \text{„schief"},$$
$$\mu_{meta} = \sqrt{a^2 + b^2 - ab\cos\alpha} \qquad \sphericalangle\ \alpha;\ b = \text{regulär}^1).$$
$$\mu_{para} = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab\cos\alpha}.$$

Sind beide „schiefen" Dipolmomente gleich, so ist:

$$\mu_{ortho} = a\sqrt{2 + \cos^2\alpha} \qquad \text{Zwei gleiche}$$
$$\mu_{meta} = a\sqrt{2 - \cos^2\alpha} \qquad \text{„schiefe" Gruppen.}$$
$$\mu_{para} = a\sin\alpha\sqrt{2}.$$

Berechnen wir aus den angeführten Daten der Meta- und Paraverbindungen den Winkel α, den das Gruppenmoment NH_2 mit der Bindungsrichtung bildet, so ergibt sich:

	α		α
m-Phenylendiamin[2]	38·5°	*p*-Chloranilin	31°
p-Phenylendiamin	46·5°	*m*-Bromanilin	—
m-Toluidin	49°	*p*-Bromanilin	23°
p-Tholuidin	51°	*m*-Nitranilin	—
m-Chloranilin	10·5°	*p*-Nitranilin	—

m-Bromanilin und *m*- und *p*-Nitranilin geben begreiflich imaginäre Winkel. Um aus den erhaltenen Grössen ein einigermassen berechtigtes Mittel zu bilden überlegen wir: 1. dass bei den Toluidinen und Chloranilinen die induzierten Momente der Grössenordnung noch etwa gleich seien, aber entgegengesetzt zur Wirkung kommen dürften; das Mitteln über beide Fälle ist also berechtigt; 2. dass die Messfehler in der Metalage sich zweimal stärker geltend machen als in der Paralage.

---

[1]) Die Formeln gelten für gleichsinnig gerichtete Vektoren; sind diese ungleichsinnig, so sind die Vorzeichen zu berücksichtigen. [2]) Nimmt man an, dass beim Orthophenylendiamin die Rotation (etwa aus sterischen Gründen) ganz gestört ist, so resultiert ein Winkel $\alpha = 32°$.

Indem wir den Paraverbindungen das Gewicht 2, den Metabindungen das Gewicht 1 erteilen und über die Phenylendiamine, uidine und Chloraniline mitteln, erhalten wir einen Winkel $\alpha = 40°$.

Mit diesem Winkel berechnen sich, umgekehrt, aus den Grundtoren die folgend zusammengefassten Dipolmomente aller von behandelten Anilinabkömmlinge, denen zum Vergleich die beobteten und eingeklammert die „regulär" berechneten Werte beieben sind:

Liganden / der		NH_2, NH_2	CH_3, NH_2	Cl, NH_2	Br, NH_2	NO_2, NH_2
tho- age	beobachtet .	1·44 1·04[1])	1·58	1·77	1·77	4·25
	berechnet . .	2·44 (2·63)	1·71 (1·74)	1·71 (1·54)	1·69 (1·53)	3·67 (3·47)
eta- ige	beobachtet .	1·79	1·44	2·66	2·65	4·94
	berechnet . .	1·81 (1·52)	1·42 (1·37)	2·56 (2·67)	2·54 (2·64)	4·76 (4·91)
ara- ige	beobachtet .	1·56	1·31	2·97	2·99	6·4
	berechnet . .	1·38 (0)	1·25 (1·15)	2·89 (3·08)	2·87 (3·05)	5·2 (5·5)

Aus dieser Tabelle kann man folgendes ablesen. Abgesehen von Metaderivaten mit verschiedensinnig gerichteten Gruppenmomenist die Übereinstimmung mit der Beobachtung besser, als bei aner" Vektoraddition. Meiner Ansicht nach ist diese Verbesserung issermassen zufällig und zwar aus folgenden Gründen:

In der Ortholage mit nicht voll erregter Rotation wird der durch bedingte Effekt nicht den errechneten erlangen, d. h. durch die inderung der Rotation wird das Gesamtmoment mehr oder weniger den eingeklammerten Werten nähern, aber der hier besonders ke Induktionseffekt wird wiederum das Gesamtmoment den tathlich beobachteten näher führen.

In der Metalage, mit bereits voll erregter Rotation, scheinen nigstens bei den verschiedensinnigen Gruppenmomenten der Rotas- und der Induktionseffekt sich die Waage zu halten,

während bei den Paraderivaten der Rotationseffekt (abgesehen n *p*-Phenylendiamin eigentlich ja nur die „Schiefheit") mehr zur tung gelangt.

[1]) Berechnet unter der Annahme gänzlicher Abstossung der schiefen Gruppenaente.

Orthophenylendiamin und Paranitranilin stellen die extremsten Fälle der Rotationsbehinderung und Induktionswirkung dar.

Diese „gekünstelten" Betrachtungen wurden angestellt, um von einer gemeinsamen Plattform die Aminobenzole behandeln zu können.

Eine allgemeine exakte Fassung der Induktionswirkungen erscheint zur Zeit noch nicht möglich.

Zusammenfassung.

Es wurden 16 Dipolmomente mitgeteilt.

Es zeigte sich, dass das NH_2-Gruppenmoment stets den Richtungssinn des der Methylgruppe aufweist.

Es wurde ein Ansatz zur Berechnung des Gesamtmoments eines Dipolmoleküls mit zwei beliebigen freien Rotationen gegeben, der ausgewertet zur Anwendung gelangt.

Die Neigung des Dipolmoments der NH_2-Gruppe gegen die Bindungsvalenz wurde auf etwa 40° abgeschätzt. Die mit diesem Winkel berechneten Dipolmomente kommen den tatsächlich beobachteten näher als diejenigen unter planer Addition.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Tartu ausgeführt.

Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. Paris bin ich für das Interesse an der Arbeit und das allseitige Entgegenkommen zu tiefem Dank verpflichtet.

Herrn Dipl.-Chem. H. Konts für seine Mühen an den Präparaten sage ich auch hier meinen besten Dank.

Tartu (Dorpat) Estland, Laboratorium für physikal. Chemie der Universität.

Juli 1931.

Adsorptionserscheinungen an vakuumsublimierten Bariumfluoridschichten und der Aufbau dieser Schichten.

Von

J. H. de Boer.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabricken, Eindhoven-Holland.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 31.)

Aus der Untersuchung der Jodadsorption an dünnen vakuumsublimierten F_2-Schichten und dem Vergleich mit den bei CaF_2 erhaltenen Resultaten wird olgert, dass die Fluorionen die Aussenseite dieser Schichten bilden. Dies wird ch optische Versuche weiter bestätigt.

§ 1. Einleitung.

Es ist schon früher[1]) von uns beschrieben worden, dass an vakuum-limierten Salzschichten elektrisch neutrale und dipolfreie Stoffe sorbiert werden können. Die Ionen der Salzoberfläche induzieren den aus der Gasphase auf sie treffenden Molekülen oder Atomen ktrische Dipole, welche elektrostatisch angezogen werden. Da eine gebildete erste adsorbierte Dipolschicht wieder Dipole in neuen lekülen oder Atomen induzieren kann, ist es möglich, dass sie eine eite Schicht bindet. Diese kann eventuell eine dritte Schicht adsor-ren usw. Prinzipiell ist also hier eine Adsorption in mehreren hichten möglich, für die eine Formel für die Adsorptionsisotherme zuleiten ist[2]), in der zwischen den relativen Dampfdrucken $\frac{p}{p_0}$ und r Zahl der adsorbierten Schichten n ein doppellogarithmischer Zu-mmenhang besteht:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = K_2 \cdot K_1^n.$$

Die drei Konstanten K_1, K_2 und K_3 hängen von der Polarisier-rkeit und Grösse der adsorbierten Moleküle, von der Gitterstruktur d den Gitterabständen der adsorbierenden Salzschicht, sowie von r Temperatur ab (siehe auch § 6).

Sehr verschiedene dipolfreie Atome oder Moleküle können in ser Weise durch Polarisation an einer Salzoberfläche adsorbiert

[1]) J. H. de Boer, Pr. Acad. Amsterdam **31**, 906. 1928. Physica 8, 145. 1928. J. H. de Boer und C. Zwikker, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 407. 1929.

werden. Die ersten Versuche wurden damals mit Jod angestellt, wie schon früher beschrieben wurde, aber auch andere Metalloide, z. B. Schwefel, lassen sich ganz vorzüglich an einer Calciumfluoridschicht adsorbieren. Die Alkali- und Erdalkalimetalle andererseits haben ebenfalls stark polarisierbare Atome und werden demzufolge auch sehr stark von einer Salzschicht adsorbiert. Es wurde schon beschrieben[1]) wie man dadurch imstande ist, Alkali- oder Erdalkalimetalle an ganz bestimmten Orten in evakuierten Gefässen zu lokalisieren, was technisch bei der Herstellung von Photozellen angewendet und in anderen Fällen zum Studium besonderer Entladungserscheinungen gebraucht werden kann[2]). Wie schon in den erwähnten Arbeiten ausführlich beschrieben wurde, sind auch die optischen Eigenschaften der adsorbierten Atome durch die Polarisation weitgehend abgeändert. Auf diese Eigenschaften kommen wir in § 8 noch weiter zurück.

Für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen eignet sich das Jod noch am besten. Durch die sehr geeigneten Dampfdrucke des Jods bei gewöhnlicher Temperatur hat man hier eine sehr schnelle Einstellung der Adsorptionsgleichgewichte, wodurch nicht nur ein schnelles Arbeiten möglich ist, sondern auch umständliche Massregeln unnötig sind, um Temperaturkonstanz zu erzielen. Weiter ist die quantitative Bestimmung kleiner Jodmengen auch sehr leicht durchführbar. Vor kurzem wurde die Adsorption von Jod an Calciumfluoridschichten ausführlich beschrieben[3]); in dieser Mitteilung werden nun Adsorptionsmessungen von Jod an Bariumfluoridschichten wiedergegeben und mit den bei CaF_2 erhaltenen Resultaten verglichen.

§ 2. Experimentelle Bestimmung und Berechnung der Isotherme.

Das Bariumfluorid wurde durch Fällung von Bariumnitratlösung mit Kaliumfluorid hergestellt. Bariumchlorid darf nicht verwendet werden, da sonst Bariumchlorofluorid, $BaClF$, entsteht. Sowohl die Fällung als auch das Auswaschen des Niederschlages durch Dekantierung, als die Filtrierung und das Trocknen des Salzes wurden bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen, um einer Hydrolyse weitgehend vorzubeugen.

[1]) J. H. de Boer und M. C. Teves, Z. Physik **65**, 489. 1930.
[2]) J. H. de Boer und W. de Groot, Z. techn. Phys. **12**, 303. 1931.
[3]) J. H. de Boer und J. Broos, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.

Das Salz wurde in der bei Calciumfluorid beschriebenen Weise aus oholischer Suspension auf Drahtgestelle von Wolframfadenlampen spritzt. Diese Drahtgestelle werden maschinell eingeschmolzen und der bei CaF_2 beschriebenen Weise zu einem Apparat vereinigt. wird dann evakuiert (Heisspumpen) und das Salz durch elektrische izung des Fadensystems nach der Gefässwand sublimiert. Nachdem Apparat von der Pumpe abgeschmolzen ist, wird Verbindung t dem Jodbehälter (Durchstosskapillare) hergestellt, worauf direkt · Adsorption einsetzt. Durch geeignete Wahl der Temperatur des Jodbehälters (immer niedriger als Zimmertemperatur) werden bemmte Joddampfdrucke erzeugt, dann wird nach Einstellung des sorptionsgleichgewichtes eine der Lampen abgeschmolzen, unter er verdünnten Jodjodkaliumlösung von bekanntem Jodgehalt genet und in der bei Calciumfluorid beschriebenen Weise titriert.

Die Auswertung der experimentellen Resultate geschah auch in selben Weise wie beim Calciumfluorid. In der mit Briggschen garithmen geschriebenen und nochmals logarithmierten Form der ion in § 1 genannten Formel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right) = n\log K_1 + \log(-0{\cdot}434\,K_2)$$

deutet n die Anzahl der adsorbierten Schichten. Da wir aber auch r die Oberflächengrösse der sublimierten Salzschichten nicht kennen, assen wir wiederum n durch die experimentell gegebene Menge m etzen und die drei Konstanten K_3, β und γ der Formel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right) = m\beta + \gamma$$

eder bestimmen.

Erst wurde also wieder graphisch ermittelt, welchen Wert man K_3 gefähr geben muss, um eine gerade Linie zu erhalten, wenn man $\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right)$ gegen m aufträgt. Dann werden die Konstanten β d γ bestimmt, worauf mit der Methode der kleinsten Quadrate in iterer Näherung wieder K_3, β und γ bestimmt werden.

§ 3. Die Bestimmungen an Bariumfluorid.

Im folgenden werden fünf Messreihen an Bariumfluorid wiedergeben. Die Menge Fluorid, die auf die Fadensystem der Lampen gebracht worden war und das also nach der Gefässwand sublimiert rde, wurde jedesmal durch Wägung bestimmt. Wie schon bei

Calciumfluorid bemerkt wurde, sind beim Bespritzen bei einem ziemlich schnellen Rotieren der die Drahtgestelle enthaltenden Scheibe die Mengen, die auf die Drahtgestelle gebracht werden, einander genügend gleich. Die Mengen Bariumfluorid variierten zwischen 1·2 mg und 5·1 mg und sind in den Tabellen angegeben.

Die Temperaturen des Jodbehälters geben die Joddampfdrucke p, die Zimmertemperatur (Temperatur der Salzoberfläche) den Sättigungsdruck p_0. Aus diesen beiden Zahlen sind jedesmal die relativen Dampfdrucke $\frac{p}{p_0}$, die in den Tabellen in der ersten Spalte stehen, ermittelt. Die Zahlen m geben die adsorbierte Menge Jod in μgAtome. Aus den verbrauchten Thiosulfatmengen werden sie berechnet durch Abzug der zur Entfärbung des gleichen Volumens Jodjodkaliumlösung benötigten Menge, Multiplikation mit dem Titer der Thiosulfatlösung ($\sim$ 0·001 norm.) und Subtraktion der im Raum der Lampe anwesenden Menge Joddampf. Wie bei CaF_2 wurde bei jeder Messreihe an zwei Lampen ohne Salz diese letztere Menge kontrolliert.

In der dritten Spalte der Tabellen steht der Wert von $\frac{p}{K_3 p_0}$ mit dem K_3-Wert, den die in § 2 angedeutete Rechnung zuletzt ergeben hat. Die vierte Spalte gibt den zweimal logarithmierten Wert der dritten Spalte. In der fünften Spalte werden dann die berechneten m-Werte gegeben und in der sechsten Spalte endlich stehen die Abweichungen von den experimentell bestimmten m-Werten.

Weiter werden jedesmal die Konstanten K_3, γ und β angegeben, so wie sie aus den experimentellen Daten berechnet sind (und mit welchen also die m-Werte der fünften Spalte erhalten werden).

Tabelle 1. Isotherme I. Menge BaF_2 1·9 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 19°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·165	$4{\cdot}4^5$	$0{\cdot}078^5$	+ 0·043	4·5	$-0{\cdot}0^5$
0·165	4·8	$0{\cdot}078^5$	+ 0·043	—	+ 0·3
0·415	6·4	0·198	− 0·153	6·5	− 0·1
0·415	$6{\cdot}5^5$	0·198	− 0·153	—	$+0{\cdot}0^5$
0·527	7·7	0·250	− 0·220	7·2	+ 0·5
0·527	$7{\cdot}0^5$	0·250	− 0·220	—	$-0{\cdot}1^5$
0·718	7·7	0·341	− 0·331	8·3	− 0·6
0·718	8·2	0·341	− 0·331	—	− 0·1
0·918	9·9	0·436	− 0·444	$9{\cdot}4^5$	$+0{\cdot}4^5$
0·918	9·6	0·436	− 0·444	—	$+0{\cdot}1^5$

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 2{\cdot}1$, $\gamma = 0{\cdot}48^3$, $\beta = -0{\cdot}098$.

belle 2. Isotherme II. Menge BaF_2 5·1 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 17°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·190	7·7	0·081	+ 0·038	8·3	− 0·6
0·190	$8·1^5$	0·081	+ 0·038	—	$-0·1^5$
0·441	13·4	0·188	− 0·139	$11·5^5$	$+1·8^5$
0·441	11·2	0·188	− 0·139	—	$-0·3^5$
0·606	13·7	0·258	− 0·230	13·2	+ 0·5
0·606	$14·2^5$	0·258	− 0·230	—	$+1·0^5$
0·794	14·4	0·338	− 0·327	15·0	− 0·6
0·794	15·3	0·338	− 0·327	—	+ 0·3
0·950	15·7	0·404	− 0·404	$16·3^5$	$-0·6^5$
0·950	17·2	0·404	− 0·404	—	$+0·8^5$

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 2·3^5$, $\gamma = 0·49^6$, $\beta = -0·055$.

belle 3. Isotherme III. Menge BaF_2 1·2 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 19°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·156	$2·0^5$	0·068	+ 0·067	$2·1^5$	− 0·1
0·156	$2·2^5$	0·068	+ 0·067	—	+ 0·1
0·380	$3·0^5$	0·165	− 0·107	$3·0^5$	0
0·380	3·2	0·165	− 0·107	—	+ 0·15
0·646	$3·6^5$	0·281	− 0·259	$3·8^5$	− 0·20
0·646	$3·9^5$	0·281	− 0·259	—	+ 0·10
0·934	$4·7^5$	0·406	− 0·407	$4·6^5$	+ 0·10
0·934	4·5	0·406	− 0·407	—	− 0·15

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 2·3$, $\gamma = 0·47^6$, $\beta = -0·19^0$.

belle 4. Isotherme IV. Menge BaF_2 2·5 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 18·5°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·168	$5·7^5$	0·091	+ 0·017	5·7	$+0·0^5$
0·388	7·1	0·210	− 0·169	7·6	− 0·5
0·388	7·7	0·210	− 0·169	—	+ 0·1
0·506	8·4	0·274	− 0·260	$8·5^5$	$-0·1^5$
0·506	8·7	0·274	− 0·260	—	$+0·1^5$
0·813	10·7	0·440	− 0·447	$10·4^5$	$+0·2^5$
0·813	10·3	0·440	− 0·447	—	$-0·1^5$
0·908	11·1	0·491	− 0·510	$11·0^5$	$+0·0^5$
0·908	$10·8^5$	0·491	− 0·510	—	− 0·2

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 1·8^5$, $\gamma = 0·57^5$, $\beta = -0·098$.

Tabelle 5. Isotherme V. Menge BaF_2 5·5 mg. Temperatur der BaF_2-Oberfläche 21·5°.

$\frac{p}{p_0}$	m gefunden μgAtom	$\frac{p}{K_3 p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right)$	m berechnet μgAtom	Δ
0·127	6·3	0·059	+ 0·090	6·7	− 0·4
0·127	7·2	0·059	+ 0·090	—	+ 0·5
0·342	$10·9^5$	0·159	− 0·097	$10·6^5$	+ 0·3
0·342	10·5	0·159	− 0·097	—	− $0·1^5$
0·479	$12·2^5$	0·222	− 0·184	12·5	− $0·2^5$
0·479	$12·6^5$	0·222	− 0·184	—	+ $0·1^5$
0·597	14·2	0·277	− 0·254	14·0	+ 0·2
0·597	14·7	0·277	− 0·254	—	+ 0·7
0·710	$15·7^5$	0·330	− 0·318	$15·3^5$	+ 0·4
0·710	$14·6^5$	0·330	− 0·318	—	− 0·7
0·913	17·4	0·425	− 0·430	17·7	− 0·3
0·913	17·4	0·425	− 0·430	—	− 0·3

Die drei Konstanten wurden berechnet zu: $K_3 = 2·1^5$, $\gamma = 0·40^4$, $\beta = -0·047$.

§ 4. Die Werte der Konstanten.

Innerhalb der Versuchsfehler lassen sich also die Jodadsorptionsisothermen an vakuumsublimierten Bariumfluoridschichten durch die Formel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right) = m\beta + \gamma$$

wiedergeben. Dies beweist natürlich noch nicht, dass Adsorption in mehrmolekularen Schichten vorliegt. Zwar wurde die Formel unter dieser Voraussetzung abgeleitet, aber sie enthält drei Konstanten, wodurch eine Anpassung an die experimentellen Werte leicht zu erhalten ist. Infolge der Bedeutung der Konstanten (§ 6) müssen wir nun erwarten, dass bei konstanter Temperatur K_3 und γ für alle Isothermen an Bariumfluoridoberflächen denselben Wert aufweisen. Wie man aus Tabelle 4 sieht, trifft dies ziemlich gut zu, so dass wir für diese Konstanten einfach den Mittelwert nehmen dürfen. Anders ist es bei den β-Werten. Wie schon bei Calciumfluorid[1]) ausführlich beschrieben wurde, ist die Oberfläche der durch Vakuumsublimation erhaltenen Salzschichten von verschiedenen Umständen abhängig. So wird sie um so grösser, je schneller das Salz sublimiert wird und je mehr Salz genommen wird. Das Sublimieren war nun hier bei allen Versuchen möglichst gleichmässig geschehen, so dass nur die verschiedenen Salzmengen für die verschiedenen Oberflächengrössen verantwortlich sind. Der β-Wert ist der Oberflächengrösse umgekehrt

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 139. 1931.

portional und wir sehen denn auch in Tabelle 6, dass mit steigender F_2-Menge die β-Werte kleiner werden.

Tabelle 6.

thermen-ummer	Temperatur der BaF_2-Oberfläche ° C	Menge BaF_2 mg	K_3	γ	β	$\beta \cdot$ Menge
III	19	1·2	2·3	$0{\cdot}47^6$	$-0{\cdot}190$	$-0{\cdot}23$
I	19	1·9	2·1	$0{\cdot}48^3$	$-0{\cdot}098$	$-0{\cdot}19$
IV	18·5	2·5	$1{\cdot}8^5$	$0{\cdot}57^5$	$-0{\cdot}098$	$-0{\cdot}24^5$
II	17	$5{\cdot}1$	$2{\cdot}3^5$	$0{\cdot}49^6$	$-0{\cdot}055$	$-0{\cdot}28$
V	21·5	5·5	$2{\cdot}1^5$	$0{\cdot}40^4$	$-0{\cdot}047$	$-0{\cdot}26$
		Mittelwerte	$2{\cdot}1^5$	0·48	—	$-0{\cdot}24$

In der letzten Spalte der Tabelle sind die Produkte gebildet aus n β-Werten und den BaF_2-Mengen; aus diesen Zahlen sieht man, ss dieses Produkt in erster Näherung als eine Konstante aufgefasst rden kann. Dies bedeutet, dass bei gleichbleibender Art des Subli-rens die Oberfläche der erhaltenen BaF_2-Schichten den Mengen portional anwachsen. Man hat hier also eine grosse innere Ober-che, welche noch frei zugänglich ist für die Gasmoleküle, wie es ch bei den üblichen Adsorptionsmitteln Kohle und Kieselsäure der ll ist. Vielleicht müssen wir uns die Sache hier so vorstellen, dass erhaltenen Salzschichten lamellenartig (oder mit Faserstruktur) gebaut sind, wobei die Lamellen, welche alle annähernd die gleiche cke haben, sich übereinander anlagern so wie die Blätter eines ches. Natürlich brauchen die Lamellenflächen nicht der Glaswand rallel zu verlaufen; dass sie aber untereinander parallel sind, kann n wohl annehmen. Die ganze Schicht muss aber noch so lose auf-baut sein, dass die Lamellen praktisch mit ihrer ganzen Oberfläche der Adsorption teilnehmen können[1]).

Wenn wir mit M die Menge BaF_2 in mg bezeichnen und mit m adsorbierte Jodmenge in μgAtom, so können wir auf Grund vorhender Resultate die Gleichung der Adsorptionsisotherme bei mmertemperatur schreiben:

$$\log\left(-\log\frac{p}{2{\cdot}1^5 p_0}\right) = \frac{-0{\cdot}24}{M} m + 0{\cdot}48.$$

[1]) Es wäre dieses Bild einigermassen vergleichbar mit der Struktur von Siloxen l Derivaten, wie es aus den schönen Untersuchungen von H. Kautsky (vgl. Kautsky, Z. Elektrochem. **32**, 349. 1926), H. Kautsky und E. Gaubatz (Z. anorg. **191**, 382. 1930) hervorgeht, aber mit dem Unterschied, dass bei Siloxen die mellen ein Molekül dick, hier aber einige Moleküle dick sind.

Man kann nun fragen, wie gross die maximale Menge Jod ist, die auf der Oberfläche eines Milligrammes des in dieser Weise sublimierten Bariumfluorids adsorbiert werden kann. Man muss dann einfach $\frac{p}{p_0} = 1$ setzen und erhält:

$$m_{max} = 4\ \mu\text{gAtom Jod pro mg } BaF_2.$$

Dies bedeutet, dass auf 5·7 μ-Mol BaF_2 nicht weniger als 4 μgAtom Jod kommt. Da wir weiter unten (§ 7) zu dem Ergebnis kommen, dass die Adsorption an den negativen Fluorionen, die die Aussenseite der BaF_2-Schicht bilden, stattfindet, bedeutet dies weiter, falls die Jodadsorption monoatomar erfolgen würde, dass von je drei Fluorionen eins sich an der Oberfläche befinden müsste, d. h. dass die Dicke der oben erwähnten Lamellen nur drei Moleküle BaF_2 beträgt[1]). Erfolgt die Adsorption aber in mehreren Schichten, was wir vorläufig noch annehmen wollen, so haben die Lamellen eine entsprechend grössere Dicke.

Dieses Resultat ist natürlich von der Anwendung der für Adsorption an mehreren Schichten abgeleiteten Formel unabhängig, da doch, wenn in Wirklichkeit eine monoatomare Adsorption vorliegt, diese Formel als Interpolationsformel aufgefasst werden kann. Man erhält auch dasselbe Resultat, wenn man für jede Isotherme die maximale Menge Jod berechnet mit den für die betrachtete Isotherme gefundenen Konstanten. In Tabelle 7 sind die Daten vereinigt.

Tabelle 7.

Isothermennummer	Menge BaF_2 mg	Menge BaF_2 μ Mole	Maximale Jodmenge μgAtom	$\frac{\mu \text{ Mole } BaF_2}{\mu\text{gAtom Jod}}$
III	1·2	6·8⁵	4·8	1·43
I	1·9	10·8	9·9⁵	1·09
IV	2·5	14·3	12·0	1·19
II	5·1	29·2	16·8	1·74
V	5·5	31·5	18·8	1·68
			Im Mittel	1·43

[1]) Werden aber die Jodatome zwischen den Fluorionen angelagert (§ 7), so sind, falls wir hier mit einer monoatomaren Adsorption zu tun haben, die Lamellen sechs Moleküle dick.

§ 5. Das Verhalten von CaF_2.

Auch bei Calciumfluorid fanden wir, dass die Oberfläche der Salz- nicht um so grösser ist, je mehr Salz sublimiert wurde. Wir können warten, dass, wenn das Sublimieren in allen Fällen ganz ähnlich schieht, auch hier lamellenartig aufgebaute Schichten entstehen rden, wobei die Oberflächen wieder den Gewichtsmengen proporonal sind. In Tabelle 8 haben wir einige Daten, CaF_2 betreffend, reinigt; sie sind der schon erwähnten Mitteilung über Calciumfluorid[1]) nommen.

Berechnen wir auch hier wieder die maximale Menge Jod, welche lesmal adsorbiert werden kann, so sieht man, dass diese Menge r in der Tat auch den Salzmengen proportional ist.

Tabelle 8.

Menge CaF_2 mg	Menge CaF_2 μ Mole	Maximale Jodmenge μgAtom	$\frac{\mu \text{ Mole } CaF_2}{\mu\text{gAtom Jod}}$
0·25	3·2	$1·0^5$	$3·0^5$
0·33	$4·2^5$	$1·3^5$	$3·1^5$
0·5	6·4	1·9	$3·3^5$
0·5	6·4	$2·0^5$	3·1
1·0	12·8	4·0	3·2
1·0	12·8	$4·5^5$	2·8
1·8	23·1	$8·5^5$	2·7
2·7	34·6	$9·3^5$	3·7
3·5	44·9	14·3	$3·1^5$
4·0	51·3	16·6	3·1
6·0	76·9	22·0	3·5
7·0	89·8	26·7	$3·3^5$
		Im Mittel	3·2

Falls die Jodadsorption hier monoatomar erfolgt, bedeutet dies o, dass die Lamellen 6 bis 7 Moleküle dick sind[2]), hat aber die aximale Jodschicht 11 Atome, worauf in der vorigen Mitteilung ngedeutet wurde, so sind die CaF_2-Lamellen ungefähr 70 Molele dick.

§ 6. Kurze Ableitung der gebrauchten Formel.

Es sei hier kurz auf die früher gegebene Ableitung[3]) der Formel die Adsorptionsisotherme eingegangen, damit wir die Bedeutung r verschiedenen Konstanten besprechen können.

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931. [2]) Oder 13 Moleküle, nn die Jodatome zwischen den Fluorionen angelagert werden. [3]) J. H. Boer und C. Zwikker, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 407. 1929.

Die Energie φ_n von der Polarisation herrührend, beträgt für ein Atom in der äussersten Schicht:

$$\varphi_n = -\frac{\mu_n^2}{2\alpha} - B\frac{\mu_n^2}{b^3} + C\frac{\mu_{n-1}\mu_n}{c^3}. \tag{1}$$

Der erste Term gibt die Energie, welche anzuwenden ist, um ein Dipolmoment von der Grösse μ_n im betrachteten Atom mit der Polarisierbarkeit α zu erzeugen. Wir haben also jetzt die vom System aufgenommene Energie negativ[1]), die abgegebene positiv gerechnet.

Der zweite Term rührt von der Wechselwirkung mit den Nachbardipolen in derselben Schicht her, b ist der kürzeste wechselseitige Abstand zweier Dipole in dieser Schicht, B eine Summierungskonstante.

Der dritte Term gibt die durch die Anziehung von der darunterliegenden $(n-1)$ten Schicht gewonnene Energie. c ist der Abstand zweier Nachbarschichten, C wieder eine Summierungskonstante.

Es lässt sich nun ableiten, dass diese Grösse φ_n ausgedrückt werden kann in der Energie φ_1^*, mit der ein Atom in der ersten Schicht gebunden ist, falls keine anderen Schichten vorhanden sind, mit Hilfe der Formel:

$$\varphi_n = \varphi_1^* \left(\frac{K}{1-K^2}\right)^{2n-2}, \tag{2}$$

wo

$$K = \frac{\frac{C}{c^3}}{\frac{2B}{b^3} + \frac{1}{\alpha}}. \tag{3}$$

Setzen wir noch

$$K_1 = \left(\frac{K}{1-K^2}\right)^2, \tag{4}$$

so wird (2):

$$\varphi_n = \varphi_1^* K_1^{n-1}, \tag{5}$$

n ist die Anzahl adsorbierter Schichten.

Die gewöhnliche Dampfdruckformel lautet:

$$\ln p_0 = \frac{-\lambda_0}{RT} + B_0, \tag{6}$$

wo p_0 der gewöhnliche Sättigungsdruck, λ_0 die latente Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und B_0 eine temperaturabhängige Konstante bedeuten.

[1]) Dies steht im Gegensatz zur erwähnten Mitteilung, gibt aber besseren Anschluss an die Dampfdruckformel. Weiter wurde für das Dipolmoment μ, statt wie früher p geschrieben, so dass der Buchstabe p für den Dampfdruck gebraucht werden kann.

Für die adsorbierten Schichten gilt nun:

$$\ln p = \frac{-(\lambda_a + \varphi_n)}{RT} + B_a, \tag{7}$$

p der Dampfdruck, λ_a die latente Verdampfungswärme der adsorrten Substanz usw. bedeuten.

Subtraktion von (6) und (7) gibt:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-\varphi_n}{RT} + \frac{\lambda_0 - \lambda_a + RT(B_a - B_0)}{RT}. \tag{8}$$

Setzen wir

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_a + RT(B_a - B_0)}{RT} = K_3, \tag{9}$$

erhalten wir:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = \frac{-\varphi_n}{RT} = \frac{-\varphi_1^*}{RT} K_1^{n-1}. \tag{10}$$

Mit

$$\frac{-\varphi_1^*}{RTK_1} = K_2 \tag{11}$$

d dies:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = K_2 K_1^n, \tag{12}$$

in § 1 schon genannte Formel.

In der von uns gebrauchten nochmals logarithmierten Formel:

$$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right) = m\beta + \gamma \tag{13}$$

leuten also:

$$\beta = \frac{n \log K_1}{m}, \tag{14}$$

m die adsorbierte Menge ist (da wir ja die Schichtenzahl nicht nnen) und

$$\gamma = \log(-0{\cdot}434\, K_2). \tag{15}$$

§ 7. Vergleich von CaF_2 und BaF_2.

Die Konstante K_1 können wir leider aus den experimentellen Werten noch nicht ermitteln, da in Gleichung (14) n nicht bekannt ist, was bedeutet, dass wir die Oberfläche nicht kennen. Da wir aber zur Beurteilung der Konstante K_2 doch etwas von K_1 wissen müssen, wollen wir uns überlegen, welche Änderung K_1 erleiden wird, wenn wir von CaF_2 auf BaF_2 übergehen. Gemäss Gleichung (3) ist K und also auch K_1 (4) um so grösser, je grösser die Polarisation von unten ist $\left(\frac{C}{c^3}\right)$ oder je kleiner die Beeinflussung durch die Nachbardipole

in derselben Schicht $\left(\frac{2B}{b^3}\right)$ ist. Bei dem Übergang von CaF_2 auf BaF_2 wird nun, da das Gitter dasselbe ist, B gleich bleiben, b aber grösser werden, so dass $\frac{2B}{b^3}$ kleiner wird. Die Veränderung von $\frac{C}{c^3}$ ist weniger leicht zu zeigen; hier bleibt c konstant, C kann sich aber ändern, da in dieser Summierungskonstante Winkel eingehen, welche sich ändern. Zwei parallele Dipole haben nämlich eine gegenseitige Energie:

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}(1 - 3\cos^2\psi),$$

wenn r der Abstand und ψ der Winkel ist, welcher von der Verbindungslinie der Dipole und der Dipolachsen gebildet wird. Bei der Bildung der Summierungskonstante B sind alle Winkel $\psi = 90°$. Bei C ist der erste Term $2\frac{\mu_1 \mu_2}{c^3}$, da $\psi = 0$ (Anziehung durch den Dipol, auf dem das betrachtete Atom sich befindet). Der zweite Term kann schon negativ sein, da die Dipole dann schon einander abstossen. Wenn z. B. die Jodatome auf den positiven Ionen einer Kubusfläche des Calciumfluoridtypus angeordnet sind und der gegenseitige Abstand der Jodatome (also auch der positiven Ionen) wird wieder b, der gegenseitige Abstand der Jodschichten wieder c genannt, so wird:

$$C = 2 - \frac{4c^3}{(c^2+b^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3c^2}{c^2+b^2}\right) - \frac{4c^3}{(c^2+2b^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3c^2}{c^2+2b^2}\right)$$
$$- \frac{4c^3}{(c^2+4b^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3c^2}{c^2-4b^2}\right) - \frac{8c^3}{(c^2+5b^2)^{3/2}}\left(1 - \frac{3c^2}{c^2+5b^2}\right) - \cdots$$

Ist also $b = c$, so bekommt man:

$$C = 2 + \frac{1}{\sqrt{2}} + 0 - \frac{8}{25\sqrt{5}} - \frac{4}{6\sqrt{6}} - \cdots$$

und der Dipol wird also in der $n$ten Schicht durch die fünf nächsten Dipole der $(n-1)$ten Schicht angezogen, durch die vier darauffolgenden nicht beeinflusst, durch die dann folgenden abgestossen.

Ist aber $b = 1{\cdot}5\,c$, was z. B. bei CaF_2 nahezu der Fall sein würde[1]), so wird:

$$C = 2 - 4 \cdot 0{\cdot}0135 - \cdots,$$

so dass nur der nächste Dipol der $(n-1)$ten Schicht anzieht, weiter alle anderen abstossen.

[1]) Der Radius eines Jodatoms ist $1{\cdot}35 \cdot 10^{-8}$ cm, also können wir vorläufig für $c = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$ cm nehmen, während b, der kürzeste Abstand zwischen zwei Calciumionen in der Kubusfläche, bei CaF_2 $3{\cdot}85 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt.

Eine Überschlagsrechnung lehrt nun, dass, wenn man von CaF_2 uf BaF_2 übergeht, der Term $\frac{C}{c^3}$ etwas kleiner wird, so dass die Verrösserung des Termes $\frac{2B}{b^3}$ bei weitem überwiegend ist. Wir kommen lso zum Schluss, dass der K-Wert und also auch der K_1-Wert bei BaF_2 grösser ist als bei CaF_2.

$$K_{1_{BaF_2}} > K_{1_{CaF_2}}.$$

Es sei noch hinzugefügt, dass, wenn der gegenseitige Abstand weier Dipole in derselben Schicht (b) so gross ist, dass die gegenseitige Beeinflussung vernachlässigt werden darf, Gleichung (3) einfach übereht in

$$K = \frac{2}{\frac{c^3}{1}} \qquad (3a)$$
$$\alpha$$

nd der K_1-Wert unabhängig ist vom Salzgitter.

Der Wert von K_2.

Für die γ-Werte hatten wir bei CaF_2 0·43 gefunden und hier bei BaF_2 0·48 (§ 4). Dies bedeutet also, dass der K_2-Wert für BaF_2 grösser ist als für CaF_2, und zwar finden wir, gemäss (15):

für CaF_2: $K_2 = 6{\cdot}2$,
für BaF_2: $K_2 = 6{\cdot}9^5$.

Hieraus folgt nun weiter, da wir oben sahen, dass

$$K_{1_{BaF_2}} \geqq K_{1_{CaF_2}}$$

mit Hilfe von Gleichung (11):

$$\varphi^*_{1_{BaF_2}} > \varphi^*_{1_{CaF_2}}.$$

Dies bedeutet, dass Jod von der Bariumfluoridschicht stärker polarisiert wird als von der Calciumfluoridschicht.

Wenn aber die Jodatome von den positiven Ionen polarisiert und adsorbiert würden, so hätte man erwarten können, dass gerade die CaF_2-Oberfläche am besten polarisieren würde. So lehrt eine Überschlagsrechnung, wenn man eine Kubusfläche betrachtet, wobei angenommen wird, dass pro Calciumion auch zwei Fluorionen in der Oberflächenschicht vorkommen und man weiter annimmt, dass die Polarisierbarkeit des Jods $5 \cdot 10^{-24}$ ist, dass in diesem Falle φ_1^* bei

CaF_2 3450 cal pro Grammatom beträgt[1]), während bei BaF_2 φ_1^* 2300 cal pro Grammatom wird.

Ein grösserer φ_1^*-Wert bei BaF_2 bedeutet, dass die Polarisation durch die Fluorionen erfolgt. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn die Fluorionen die Aussenseite der Schicht bilden.

Wie schon in der vorigen Mitteilung erwähnt[2]) wurde, lässt sich dies bei einer Oktaederfläche sehr gut vorstellen, da man in diesem Falle einen Schnitt (Spaltfläche) zwischen zwei Fluorionenschichten hindurch machen kann, wodurch immer in ganz natürlicher Weise sich eine Aussenschicht bilden kann, welche aus Fluorionen besteht.

Der Wert von K_3.

In der vorigen Mitteilung haben wir bei CaF_2 angenommen, dass die Jodatome sich auf den Fluorionen anlagern, wodurch auf 12·9 Å² eine Adsorptionsstelle vorhanden ist.

Da der Radius eines Jodatoms 1·35 Å beträgt, beansprucht das Jodatom eine Fläche von 6·3 Å². Es ist also auch noch möglich, dass sich die adsorbierten Jodatome gerade zwischen den Fluorionen anlagern, beispielsweise jedesmal über den Schwerpunkt eines von drei Fluorionen gebildeten Dreiecks, wie es in Fig. 1 zum Ausdruck gebracht worden ist. In dieser Figur stellen die schwarzen Kreise die Fluorionen der Oberfläche, die weissen Kreise die adsorbierten Atome vor. In diesem Falle sind doppelt soviel Adsorptionsstellen vorhanden und es ist für jedes Jodatom 6·4 Å² Platz vorhanden[3]). So würden dann die Jodatome beinahe ebenso dicht gepackt sein als im festen Jod, woraus man vielleicht wieder schliessen könnte, dass λ_u und B_u von Gleichung (7) ungefähr denselben Wert aufweisen müssen als λ_0 und B_0. Dies bedeutet aber, dass der Wert von K_3 [Gleichung (9)] nicht viel von

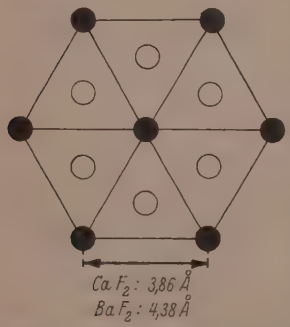


Fig. 1. Anordnung der Jodatome zwischen den Fluorionen.

[1]) J. H. de Boer, Physica 8, 145. 1928. [2]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) 13, 152. 1931. [3]) Es sind noch mehr Anordnungen möglich, wobei 6·4 Å² Platz für jedes Atom vorhanden ist, auch eine solche, bei der je 2 Atome zusammen noch 1 Molekül bilden würden.

ins abweichen kann. Wir haben in der vorigen Mitteilung gesehen, lass 1·1 gefunden wurde.

Bei BaF_2 aber befinden sich die Jodatome weiter auseinander, ür jedes Atom ist dann 8·4 Å² vorhanden, der K_3-Wert wird grösser ein; wir fanden 2·1⁵.

Es muss allerdings hervorgehoben werden, dass eine so dichte Packung eine grosse Beeinflussung der Nachbardipole bedeutet, also in kleiner Wert von K_1, wodurch kaum eine Adsorption mit mehreren Schichten möglich ist. Ist aber nur monoatomare Adsorption vorhanden, so sind unsere Formeln nur Interpolationsformeln und die Konstanten haben nicht den Wert, den wir ihnen hier beilegen.

§ 8. Optische Hinweise auf eine grössere Polarisation von Seiten der BaF_2-Oberfläche.

Die an CaF_2 adsorbierte Jodschicht ist braun gefärbt, ihr Lichtabsorptionsspektrum ist gegenüber dem von gewöhnlichem Jod nach Violett verschoben. Die auf BaF_2 adsorbierte Jodschicht ist mehr

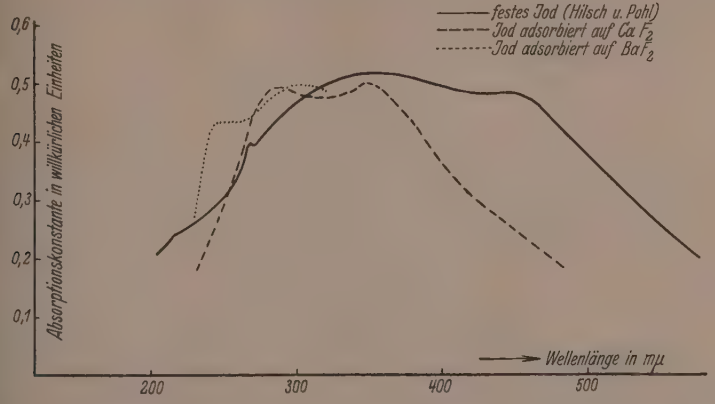


Fig. 2. Lichtabsorptionsspektren von festem Jod und von adsorbiertem Jod.

gelb gefärbt. Vorläufige Messungen des Absorptionsspektrums haben ergeben, dass es noch weiter ins Ultraviolett verschoben ist.

In Fig. 2 sind die Absorptionsspektra vereinigt, die von gewöhnlichem Jod wurden von Hilsch und Pohl gemessen[1]). Durch die Polarisation kommt also eine Violettverschiebung zustande, und zwar

[1]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik 48, 392. 1928.

bei BaF_2 mehr als bei CaF_2, was also auch hier auf eine grössere Polarisation hinweist. Die Lichtabsorptionskurve einer KJ_3-Lösung hat einen ziemlich ähnlichen Verlauf wie die von Jod an Calciumfluorid adsorbiert, aus den Messungen von WINTHER[1]) gehen auch zwei Maxima hervor, und zwar bei ~ 3600 Å und ~ 2800 Å. Es scheint also, als ob eine Polarisation durch die negativen Jodionen (in der KJ_3-Lösung) ungefähr dieselbe Veränderung bewirkt als eine Polarisation durch die negativen Fluorionen der CaF_2-Schicht. In indifferenteren Lösungsmitteln, wie vielen organischen Flüssigkeiten, ist Jod bekanntlich violett gefärbt und die Lichtabsorption liegt mehr nach Rot verschoben[2]).

Wie schon früher veröffentlicht wurde[3]), liegt die Rotgrenze des äusseren Photoeffektes von einer dünnen, an einer CaF_2-Schicht adsorbierten Caesiumschicht bei ungefähr 7000 Å, während Adsorption an BaF_2 eine Rotgrenze von 7300 Å ergibt. Auch hier ist also wieder die Beeinflussung von seiten der BaF_2-Schicht grösser als von seiten der CaF_2-Schicht. Übrigens weist schon die Rotverschiebung der photoelektrischen Eigenschaften des Caesiums durch die Adsorption auf eine negative Oberfläche der Salzschichten hin. Auf diesen Zusammenhang hoffen wir später noch zurückzukommen.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Messungen von Adsorptionsisothermen von Jod an dünnen vakuumsublimierten BaF_2-Schichten beschrieben.

2. Die Isothermen lassen sich durch die Formel:

$$\ln \frac{p}{K_3 p_0} = K_2 K_1^n,$$

oder

$$\log\left(-\log \frac{p}{K_3 p_0}\right) = \beta m + \gamma$$

darstellen. Es wird gefunden:

$$K_3 = 2{\cdot}1^5, \qquad \gamma = 0{\cdot}48.$$

3. Wie bei CaF_2 ist β wieder um so kleiner, je mehr Salz genommen wurde. Eine Multiplikation der gefundenen β-Werte mit den Salzmengen ergibt eine konstante Zahl.

---

[1]) CH. WINTHER, Z. physikal. Ch. **108**, 236. 1924. [2]) Absorptionsspektren in diesen Lösungsmitteln sind unter anderen von L. S. ORNSTEIN und H. C. BURGER (Akad. Amsterdam Versl. **29**, 573. 1920) gemessen worden. [3]) J. H. DE BOER und M. C. TEVES, Z. Physik **65**, 489. 1930.

4. Bei gleichbleibender Art des Sublimierens ist die Oberfläche der erhaltenen BaF_2- oder CaF_2-Schichten den Salzmengen proportional. Dies deutet auf eine lamellenartige Struktur der Salzschichten hin.

5. Die mittlere Dicke dieser Lamellen lässt sich ermitteln, wenn wir wissen, wieviel Schichten Jod maximal adsorbiert werden können. Falls die Adsorption monoatomar ist, so sind die Lamellen bei BaF_2 drei (oder sechs) Moleküle, bei CaF_2 sechs bis sieben (oder 13) Moleküle dick.

6. Die Konstante K_1 der oben erwähnten Formel (ein Mass für die Abnahme der Dipolgrösse in den darauffolgenden adsorbierten Schichten) ist bei BaF_2 grösser als bei CaF_2.

7. Während hier $\gamma = 0{\cdot}48$ gefunden wurde, war bei CaF_2 $\gamma = 0{\cdot}43$. Dies bedeutet, dass Jod von Bariumfluoridschichten stärker polarisiert wird als von Calciumfluoridschichten.

8. Dies bedeutet weiter, dass die Oberflächen dieser Salzschichten aus Fluorionen bestehen, was in ganz natürlicher Weise vor sich gehen kann, wenn die Oberflächen Oktaederflächen sind.

9. Wenn die Jodatome über den Schwerpunkten der von den Fluorionen gebildeten Dreiecke angelagert werden, ist für jedes Jodatom bei CaF_2 6·4 Å², bei BaF_2 8·4 Å² Platz vorhanden. Bei dichter Packung ist für jedes Jodatom 6·3 Å² nötig. Es ist möglich, dass durch diese Anpassung des vorhandenen an den benötigten Raum der K_3-Wert bei CaF_2 nur wenig von eins abweicht.

10. Das Lichtabsorptionsspektrum des Jods ist durch die Adsorption nach Violett verschoben, und zwar bei BaF_2 mehr als bei CaF_2, was auch wieder auf eine grössere Polarisation durch BaF_2 hinweist.

11. Da auch in KJ_3-Lösungen, wo Jod durch negative Jodionen polarisiert ist, das Lichtabsorptionsspektrum nach Violett verschoben ist, ist die in 10 erwähnte Violettverschiebung wieder eine Stütze für die Auffassung, dass die Polarisation durch die Fluorionen erfolgt.

12. Die Rotverschiebung der photoelektrischen Eigenschaften des Caesiums durch eine Adsorption an diesen Salzschichten, die auch wieder bei BaF_2 grösser ist als bei CaF_2, weist ebenfalls auf eine negative Oberfläche.

Bei den verschiedenen Versuchen wurde ich wesentlich unterstützt durch die Herren J. Broos, J. J. Jonkers und L. A. H. Wolters, wofür ich ihnen hier herzlich danken möchte.

Eindhoven, Juni 1931.

Bemerkung zum Prinzip der freien Drehbarkeit in Molekülen mit einfacher Kohlenstoffbindung.

Von

Carl Wagner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 31.)

Aus der spezifischen Wärme von Äthan wird geschlossen, dass keine freie Rotation der beiden Methylreste gegeneinander vorliegt, sondern eine Verdrillungsschwingung.

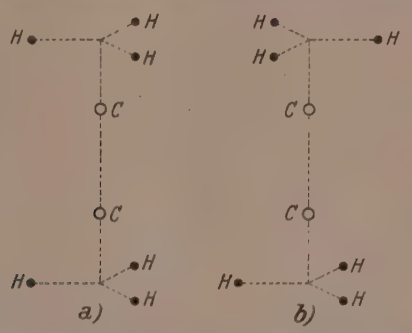
Durch Bestimmung von Dipolmomenten sowie durch Untersuchung der Beugungserscheinungen von Röntgen- und Elektronenstrahlen in Gasen ist in letzter Zeit mehrfach versucht worden, das Prinzip der freien Drehbarkeit bei einfacher Kohlenstoffbindung zu präzisieren. Im Anschluss an Überlegungen von L. EBERT[1]) sei nachfolgend eine Folgerung aus den spezifischen Wärmen von Äthan (C_2H_6) wiedergegeben. Bei $-82°$ C beträgt die spezifische Wärme pro Mol bei konstantem Volumen und reduziert auf den idealen Gaszustand nach W. HEUSE[2]) 8 cal Grad · Mol, also gerade 2 cal mehr, als einem starren Molekül mit drei Trägheitsmomenten entspricht. Die überschüssigen 2 cal sind inneren Freiheitsgraden zuzuschreiben. Die Verdrehung der beiden Methylradikale gegeneinander entspricht einem Freiheitsgrad. Folglich würde bei freier Rotation (d. h. Änderungen der potentiellen Energie klein gegen kT) nur 1 cal als Zusatzanteil der spezifischen Wärme auftreten[3]). Da das nahe verwandte Äthylen

[1]) L. EBERT, Leipziger Vorträge **1929**, 74 bis 75.

[2]) W. HEUSE, Ann. Physik (4) **59**, 86. 1919.

[3]) Bei Abzählung der sämtlichen (äusseren und inneren) rotatorischen Freiheitsgrade kam L. EBERT (loc. cit.) irrtümlicherweise zu insgesamt fünf statt vier Freiheitsgraden und konnte somit zwischen freier Rotation und Verdrillungsschwingung nicht unterscheiden. Tatsächlich sind die Drehbewegungen durch Angabe von jeweils vier Winkelgeschwindigkeiten vollständig gekennzeichnet. Zunächst sind zwei Winkelgeschwindigkeiten des Gesamtmoleküls mit Achsen senkrecht zur C—C-Verbindungsgeraden zu zählen. Für die restlichen zwei Winkelgeschwindigkeiten gibt es mehrere Möglichkeiten der Beschreibung: a) Angabe der Rotationsgeschwindigkeiten jedes der beiden CH_3-Reste mit der C—C-Verbindungsgeraden als Achse. b) Angabe der Rotationsgeschwindigkeit der beiden CH_3-Reste relativ zueinander; ferner: Angabe der Winkelgeschwindigkeit des einen der beiden CH_3-Reste relativ zu einem äusseren Koordinatensystem.

$_2H_4$) sich bei der gleichen Temperatur als praktisch starres Molekül igt, ist auch für Äthan die Entwicklung weiterer Freiheitsgrade cht anzunehmen. Vielmehr ist zu schliessen, dass keine freie Rotaon vorliegt, sondern dass wesentliche Änderungen der potentiellen nergie bei Verdrehung der beiden CH_3-Reste gegeneinander aufeten. Da der betreffende Anteil der spezifischen Wärme etwa 2 cal trägt, scheint es sich um annähernd harmonische Schwingungswegungen zu handeln, deren $h\nu$ klein gegen kT ist. Nach L. Ebert önnen diese als Verdrillungsschwingungen bezeichnet werden. Bei reizähliger Symmetrie der CH_3-Reste sind alsdann im Äthan jeweils rei gleichberechtigte Minima der potentiellen Energie anzunehmen[1]).



g. 1. Gleichgewichtslagen der H-Atome im Äthan. a) Modell mit Symmetrieebene senkrecht zur C—C-Verbindungsgeraden. b) Modell mit Symmetriezentrum.

iese entsprechen entweder einem Molekülmodell mit Symmetrieebene krecht zur C—C-Verbindungsgeraden oder einem Modell mit Symetriezentrum. (Bei senkrechter Stellung der C—C-Achse liegen die Wasserstoffatome der beiden CH_3-Reste im ersten Falle jeweils senkcht übereinander; im zweiten Falle sind die beiden Methylradikale gegeneinander um 60° verdreht; vgl. Fig. 1.) Eine Entscheidung zwihen beiden Modellen kann zunächst nicht gegeben werden, ebensoenig eine Deutung der Kräfte. Für Paraffine und Fettsäuren im sten Zustand wird auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ne ebene Zickzackkette angenommen; für diesen Fall gilt also die Konfiguration in Fig. 1b.

Nach Überlegungen von L. Ebert[2]) über den Temperaturverlauf er spezifischen Wärmen und Abschätzung der Beiträge der übrigen

[1]) Vgl. L. Ebert, loc. cit., Fig. 5. [2]) Loc. cit., Fig. 4.

Freiheitsgrade bleibt die Differenz von etwa 2 cal auch noch bei höhere Temperatur erhalten. Daher ist bis etwa $+20°$ C freie Rotation noch nicht anzunehmen. Infolgedessen scheint es zweckmässig, auch bei Diskussion von Dipolmessungen bei Zimmertemperatur sowie der Beugungsmaxima von Röntgen- und Elektronenstrahlen für Äthanderivate nicht mit freier Rotation zu rechnen, sondern mit den in Fig. 1 angedeuteten Modellen mit bestimmten Gleichgewichtslagen.

Von Disubstitutionsprodukten des Äthans sind hiernach Stereoisomere zu erwarten. Die bisher angenommene Unmöglichkeit ihrer präparativen Darstellung dürfte einfach darauf zurückzuführen sein, dass die Potentialmulden für die einzelnen Gleichgewichtslagen im vorliegenden Falle nicht tief genug sind, um eine gegenseitige Umlagerung innerhalb der relativ langen Zeiten präparativen Arbeiten auszuschliessen.

Jena, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Instituts d. Universität.

Zur Kenntnis der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atome und Atomgruppen.

Von

H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus[1]).

(Mit 43 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 31.)

Die isomorphe Vertretbarkeit der durch den Hydridverschiebungssatz zusammengehörigen Gruppen in organischer Bindung wird an dem vorhandenen Material und an einer Reihe neu untersuchter Beispiele geprüft. Es wurde gefunden, dass Verbindungen, die sich durch Gruppen des Hydridverschiebungssatzes unterscheiden, in vielen Fällen Mischkristalle bilden, dass aber in anderen Fällen die zu erwartende Mischkristallbildung ausbleibt.

I. Einleitung.

Vor einigen Jahren wurde gezeigt[2]), dass man die physikalischen Analogien von Verbindungen mit bestimmten wasserstoffhaltigen Gruppen (Radikalen) durch den in Fig. 1 für die erste Periode des Systems der Elemente wiedergegebenen Hydridverschiebungssatz erfassen kann. Dieser Verschiebungssatz bildete weiterhin die Grundlage für eine neuartige Systematik[3]) der chemischen Verbindungen vom Typus der Nichtmetallmoleküle, insbesondere der organischen Verbindungen. Im Unterschied von der bisher üblichen Systematik, die sich auf die Analogie der chemischen Eigenschaften gründete, beruht die neue Systematik auf Verwandtschaftsbeziehungen physikalischer Art. Da sich mit Hilfe des Hydridverschiebungssatzes und der daraus abgeleiteten neuen Systematik eine Reihe von Voraussagen über physikalische Eigenschaften bekannter und unbekannter Verbindungen machen

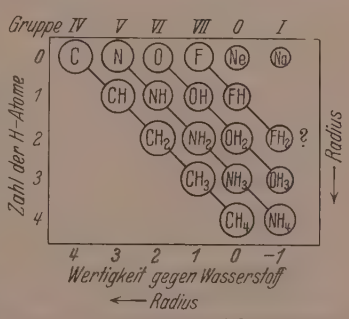


Fig. 1. Hydridverschiebungssatz.

[1]) Der hauptsächliche Inhalt dieser Arbeit ist in den Würzburger Dissertationen von M. Günther (1927) und H. Tittus (1927) enthalten. [2]) H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31**, 474. 1925. Handb. d. Physik XXIV, 519. Berlin 1927. [3]) H. G. Grimm, Naturw. **17**, 535. 1929.

liess, erhob sich die Frage, ob sich die erwähnte Systematik auch zur Verknüpfung bekannter und zur Aufsuchung unbekannter kristallchemischer Verwandtschaftsbeziehungen gebrauchen lässt. Die Untersuchung dieser Frage bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Im ersten Teil der Arbeit werden die in der Literatur beschriebenen Fälle von Mischkristallbildung mit Hilfe der Systematik neu geordnet[1]), da bis jetzt überhaupt kein Versuch vorliegt, das umfangreiche experimentelle Material über Mischkristallbildung organischer Substanzen unter einheitlichem Gesichtspunkt zusammenzufassen; nur vereinzelte Regelmässigkeiten sind, insbesondere durch die Untersuchungen Groths[2]) bekannt geworden.

Im zweiten Teil der Arbeit werden einige der Fragen, die sich aus dem Hydridverschiebungssatz ergeben und zu deren Beantwortung das vorhandene Material nicht ausreicht, durch experimentelle Untersuchung neuer Beispiele zu beantworten versucht. Diese Fragen sind etwa die folgenden:

a) Sind die in den senkrechten Reihen des Verschiebungssatzes untereinander stehenden Atome und Pseudoatome einschliesslich ihrer Homologen im periodischen System in der Lage, sich als nichtpolar gebundene Gruppen isomorph zu vertreten?

b) Tritt diese Vertretbarkeit in allen Kombinationen auf, oder ist sie durch andere Eigenschaften wie Grössen- und Symmetrieverhältnisse usw. beschränkt?

c) Führen auch andersartige Beziehungen als die durch die neue Systematik gegebenen zu isomorpher Vertretung nichtpolar gebundener Atomgruppen?

Bei der experimentellen Behandlung dieser Fragen wird als Kriterium für die isomorphe Vertretbarkeit die Befähigung zur Mischkristallbildung aus dem Schmelzfluss angesehen.

---

[1]) Bei Ausführung des experimentellen Teiles dieser Arbeit war die neue Systematik noch nicht als Ganzes entwickelt; es lagen jedoch bereits weitgehende Ansätze dazu vor; vgl. die zitierte Dissertation von H. Tittus, Tabelle 5.

[2]) P. Groth, Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904. Elemente der physikalischen und chemischen Krystallographie, München und Berlin 1921, S. 277ff.

II. Bisher bekannte Isomorphiefälle und Hydridverschiebungssatz.

Zunächst sollen einige, zum Teil schon früher erwähnte Beispiele Mischkristallbildung anorganischer Verbindungen angeführt den, bei denen sich nach dem Hydridverschiebungssatz verwandte me und Pseudoatome vertreten. Schon längst bekannt ist z. B. isomorphe Vertretbarkeit von K^+ und Rb^+ durch $(NH_4)^+$, nach MER[1]) haben sodann die Perchlorate von $(NH_4)^+$ und $(OH_3)^+$ ig gleiche Kristallstruktur. Nach BAGSTER[2]), sowie BAUME und RGITSES[3]). bilden die „Pseudoedelgase" HCl, HBr, HJ mit H_2S tenlose Reihen von Mischkristallen; isomorphe Vertretung von und F kennt man im Topas, Wagnerit und einigen anderen eralien[4]).

Bei organischen Verbindungen liegt wenig gesichtetes Material r die Vertretbarkeit einzelner Gruppen vor. P. GROTH[5]) hat bei en Untersuchungen über die „morphotrope" Wirkung von Subuenten hauptsächlich die Substitution von H durch CH_3, Cl usw. ersucht. Durch derartige Substitutionen tritt aber eine starke Vererung der Kristalldimensionen ein — nach Beobachtungen von TH allerdings gewöhnlich nur in einer Richtung —, so dass man t zu isomorphen Körpern gelangt. Auf die sonderbare Ähnlichkeit „morphotropen" Wirkung von CH_3 und Cl hat jedoch GROTH drücklich hingewiesen: „mehrfach stimmen Chlorderivate hochekularer Verbindungen mit den entsprechenden Methylderivaten uren kristallographischen Verhältnissen fast völlig überein, und st bei einfacheren Verbindungen, bei denen es sich um offenbar grosse Änderungen der Kristallstruktur durch den Eintritt von Cl CH_3 für H handelt, lässt sich häufig noch eine gewisse kristallomische Ähnlichkeit zwischen den beiderlei Abkömmlingen ernen"[6]). Für diese Beziehungen gibt GROTH eine Reihe von Beilen, und auf seine Veranlassung wies MIELEITNER[7]) die Mischstallbildung bei einem Paar solcher kristallographisch ähnlicher or- und Methylverbindungen sowie einer Brom- und Methyl-

[1]) M. VOLMER, Lieb. Ann. **440**, 200. 1924. [2]) L. S. BAGSTER, J. chem. Soc. don **99**, 1218. 1911. [3]) BAUME und GEORGITSES, C. r. **154**, 651. 1912. him. physique **12**, 250. 1914. [4]) P. GROTH, Elemente usw. S. 310. . GROTH, Elemente usw. S. 279ff. [6]) Loc. cit. S. 283. [7]) H. MIELEITNER, rist. **55**, 631. 1920.

verbindung präparativ nach, nämlich bei *p-p'*-Dichlorbiphenyl bzw. Dibrombiphenyl und *p-p'*-Dimethylbiphenyl. Einige andere hierher gehörige Fälle fand VILLIGER gelegentlich präparativer Arbeiten nämlich die isomorphe Vertretbarkeit von *OH* und NH_2 an der Carbinol- bzw. Aminbase des Bittermandelölgrüns[1]), und die von *OH* und *Cl* an 5-Nitro-4-oxy-2-chlor-benzoesäure und 5-Nitro-2, 4-dichlorbenzoesäure[2]). Dagegen fand FELS[3]) in zahlreichen Fällen keine Isomorphie zwischen entsprechenden *OH*- und *Cl*-Verbindungen.

Im übrigen liegt ein grosses, noch nicht gesichtetes Material über thermoanalytische Untersuchungen organischer Substanzpaare vor. In den Tabellen: Gleichgewichte je zweier organischer Stoffe der LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen[4]) sind etwa 1550 Substanzpaare aufgeführt, deren Schmelzdiagramme untersucht sind. Unter diesen Paaren bilden etwa 130 Paare Mischkristalle (M.K.) mit oder ohne Mischungslücke, etwa 610 Verbindungen, die übrigen reine Eutektika.

Aus diesem Material wurden in Tabelle 1 bis 3 alle diejenigen Substanzpaare entnommen, die durch den Hydridverschiebungssatz bzw. die neue Systematik als zusammengehörig aufzufassen sind. Es zeigt sich, dass unter 45 hierhergehörigen Substanzpaaren 36 M.K. bilden, während bei 3 Substanzpaaren Verbindungen, bei 6 Eutektika ohne M.K. auftreten.

Tabelle 1[5]). 7. Gruppe des Hydridverschiebungssatzes.

Vertretung von Gruppen	Stoffpaare	M.K.	Eut.	M.V.
$-F$ u. $-Cl$	*m*-Fluornitrobenzol + *m*-Chlornitrobenzol . .	3	—	—
	Fluorbenzol + Chlorbenzol	—	V	—
$-F$ u. $-Br$	*m*-Fluornitrobenzol + *m*-Bromnitrobenzol . .	3	—	—
	Fluorbenzol + Brombenzol	—	V	—
$-F$ u. $-J$	*m*-Fluornitrobenzol + *m*-Jodnitrobenzol . . .	4	—	—

[1]) V. VILLIGER und KOPETSCHNI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2916. 1912. [2]) V. VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2596. 1928. [3]) G. FELS, Z. Krist. **82**, 359. 1900. [4]) 5. Aufl. (einschliesslich der beiden ersten Ergänzungsbände). [5]) Erklärung der Abkürzungen: M.K. = Mischkristalle. Die unter M.K. stehenden Ziffern beziehen sich auf die verschiedenen Typen von Zustandsdiagrammen nach ROOZEBOOM (Z. physikal. Ch. **30**, 385. 1899). Eut. = Eutektikum. V zeigt an, dass ein solches vorliegt. M.V. = Molekülverbindung. Die unter M.V. stehenden Zahlen geben die Zusammensetzung der M.V. an.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Vertretung von Gruppen	Stoffpaare	M.K.	Eut.	M.V.
$-Cl$ u. $-Br$	*m*-Chlornitrobenzol + *m*-Bromnitrobenzol	1	—	—
	p-Chlornitrobenzol + *p*-Bromnitrobenzol	4	—	—
	p-Dichlorbenzol + *p*-Chlorbrombenzol	1	—	—
	p-Chlorbrombenzol + *p*-Dibrombenzol	1	—	—
	p-Dichlorbenzol + *p*-Dibrombenzol	3	—	—
	m-Chlornitrobenzol + *m*-Bromnitrobenzol	4·1	—	—
	Trichloracetamid + Tribromacetamid	1	—	—
	α-Chlorzimtaldehyd + α-Bromzimtaldehyd	1	—	—
	Diacetylmonochlorhydrochinon + Diacetylmonobromhydrochinon	5	—	—
	d-Chlorbernsteinsäure + *d*-Brombernsteinsäure	1	—	—
$-Cl$ u. $-J$	Chlorbenzol + Jodbenzol	M.K.	—	—
	p-Dichlorbenzol + *p*-Chlorjodbenzol	3	—	—
	p-Chlorjodbenzol + *p*-Dijodbenzol	4	—	—
	m-Chlornitrobenzol + *m*-Jodnitrobenzol	3	—	—
$-Br$ u. $-J$	*p*-Bromjodbenzol + *p*-Dijodbenzol	1	—	—
	p-Dibrombenzol + *p*-Bromjodbenzol	3	—	—
	m-Bromnitrobenzol + *m*-Jodnitrobenzol	3	—	—
	Brombenzol + Jodbenzol	M.K.	—	—
	p-Dibrombenzol + *p*-Dijodbenzol	5	—	—
$-OH$ u. $-NH_2$	Ameisensäure + Formamid	—	—	1 : 1
	m-Amidophenol + *m*-Phenylendiamin	—	V	—
	m-Amidophenol + Resorcin	—	V	—
	Phenol + Anilin	—	—	1 : 1
	Essigsäure + Acetamid	—	—	1 : 1
	Pikrinsäure + Pikramid[1]	5	—	—
	Bittermandelgrün-carbinol + -aminbase[2]	1	—	—
$-OH$ u. $-Cl$	Pikrinsäure + Pikrylchlorid[3]	5	—	—
	5-Nitro-4-oxy-2-chlorbenzoesäure + 5-Nitro-2 : 4-dichlorbenzoesäure[4]	1	—	—
$-CH_3$ u. $-Cl$	*p*-Ditolyl + *p*-Dichlorbiphenyl[5]	3	—	—
$-CH_3$ u. $-Br$	*p*-Xylol + *p*-Bromtoluol	—	V	—
	p-Bromtoluol + *p*-Dibrombenzol	5	—	—

[1]) N. N. Jeffremow, J. Russ. Ges. [chem.] **50**, 441. Zitiert nach Chem. Ztrblt. 1923, III, 379. [2]) V. Villiger und Kopetschni, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3010. 1912. [3]) N. N. Jeffremow, J. Russ. Ges. [chem.] **50**, 441. Zitiert nach Chem. Ztrblt. 1923, III, 379. [4]) V. Villiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2596. 1928. [5]) H. Mieleitner, loc. cit.

Tabelle 2. 6. Gruppe des Hydridverschiebungssatzes.

Vertretung von Gruppen	Stoffpaare	M.K.	Eut.	M.V
—O— u. —NH—	Phenylbenzyläther + Benzylanilin . . .	5	—	—
—O— u. $-CH_2-$	„ + Dibenzyl	5	—	—
—NH— u. $-CH_2-$	Hydrazobenzol + Benzylanilin	5	—	—
	Benzylanilin + Dibenzyl	5	—	—
	Hydrazobenzol + Dibenzyl	3	—	—

Tabelle 3. 5. Gruppe des Hydridverschiebungssatzes.

Vertretung von Gruppen	Stoffpaare	M.K.	Eut.	M.V
=CH— u. —N=	Benzol + Pyridin	—	V	—
	Stilben + Benzalanilin	1	—	—
	Benzalanilin + Azobenzol	5	—	—
	Stilben + Azobenzol	1	—	—

Tabelle 4. Vertretbarkeit von Gruppen $-X \sim X'-$.

Vertretung von Gruppen	Stoffpaare	M.K.	Eut.	M.V
—NH—NH— u. —N=N—	Hydrazobenzol + Azobenzol . .	3	—	—
—NH—NH— u. —CH=N—	„ + Benzalanilin.	5	—	—
—NH—NH— u. —CH=CH—	„ + Stilben	3	—	—
$-CH_2-NH-$ u. —N=N—	Benzylanilin + Azobenzol . . .	5	—	—
$-CH_2-NH-$ u. —CH=N—	„ + Benzalanilin . .	3	—	—
$-CH_2-NH-$ u. —CH=CH—	„ + Stilben	5	—	—
$-CH_2-CH_2-$ u. —N=N—	Dibenzyl + Azobenzol	3	—	—
$-CH_2-CH_2-$ u. —CH=N—	„ + Benzalanilin	3	—	—
$-CH_2-CH_2-$ u. —CH=CH	„ + Stilben	1	—	—
	Benzol + Cyclohexan	—	V	—
	Naphthalin + Dihydronaphthalin	1	—	—
	Ölsäure + Stearinsäure	1	—	—
	Triolein + Tristearin	1	—	—
—NH—NH— u. —C≡C—	Hydrazobenzol + Tolan	3	—	—
$-CH_2-NH-$ u. —C≡C—	Benzylanilin + Tolan	5	—	—
$-CH_2-CH_2-$ u. —C≡C—	Dibenzyl + Tolan	1	—	—
—N=N— u. —C≡C—	Azobenzol + Tolan	3	—	—
—CH=N— u. C≡C—	Benzalanilin + Tolan	5	—	—
—CH=CH— u. —C≡C—	Stilben + Tolan	kontinuierl. Reihe	—	—

In Tabelle 4 sind ferner eine Reihe von Substanzen enthalten, die größtenteils M.K. bilden und deren Verwandtschaft sich durch eine kleine Erweiterung des Hydridverschiebungssatzes ableiten lässt. Sie unterscheiden sich durch Gruppen $-X \sim X'-$, wobei $\sim$ eine 1- bis 3fache Bindung, X und X' je eines der 2- bis 4wertigen Radikale des Hydridverschiebungssatzes bedeuten.

Tabelle 5. Fälle von Mischkristallbildung, die sich nicht ohne weiteres aus den Verschiebungssätzen ergeben.

Es vertreten sich die Gruppen:	Stoffpaare	M.K.	Eut.	M.V.
$-H$ u. $-OH$	Benzol + Phenol	—	∨	—
	Naphthalin + β-Naphthol	1	—	—
$-H$ u. $-NH_2$	„ + β-Naphtylamin	3	—	—
$-H$ u. $-CH_3$	Phenol + o-Kresol	4	—	—
	Azobenzol + p-Azotoluol	M.K.	—	—
	β-Methylnaphthalinpikrat + α-Methylnaphthalinpikrat	5	—	—
	Naphthalinpikrat + β-Methylnaphthalinpikrat	4	—	—
	Stilben + Azotoluol	M.K.	—	—
	(Hierin vertreten sich $-N=N-$ und $-CH=CH-$ auch noch)			
$-CH_3$ u. C_2H_5	p Azoanisolphenetol + p-Azophenetol	1	—	—
	p-Äthylpropylazophenol + p-Methylpropylazophenol	1	—	—
$-NO_2$ u. $-NO$	Nitrobenzol + Nitrosobenzol	—	∨	—
	p-Nitroanilin + p-Nitrosoanilin	5	—	—
	p-Nitromonoäthylanilin + p-Nitrosomonoäthylanilin	3	—	—
	p-Nitromonopropylanilin + p-Nitrosomonopropylanilin	3	—	—
$-N=N-$ u. $-\overset{O}{N=N}-$	p-Azoanisol + p-Azoxyanisol	—	∨	—
	p-Azophenetol + p-Azoxyphenetol	1	—	—
	p-Azobenzoesäureäthylester + p-Azoxybenzoesäureäthylester	4	—	—
$-CH=CH-$ u. $-S-$	Benzol + Thiophen	1	—	—
$-C_6H_5$ u. $-C_{10}H_7$	Azobenzol + Azonaphthalin	M.K.	—	—
	Stilben + Azonaphthalin	M.K.	—	—
	(Hierin vertreten sich auch noch $-N=N-$ und $-CH=CH-$)			

Tabelle 5 enthält weiterhin eine Anzahl von Substanzpaaren, die sich durch Gruppen unterscheiden, die nach dem Hydridverschiebungssatz keine Beziehung zueinander haben und die dennoch zum grössten Teil M.K. bilden. In den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN sind ausserdem noch etwa 20 Substanzpaare enthalten, die M.K. bilden und bei denen andersartige Beziehungen zur chemischen Konstitution etwa Isomerie, oder gar keine Beziehungen erkennbar sind.

Die Übersicht des aus der Literatur zugänglichen Materials zeigt also, dass in manchen Fällen isomorphe Vertretbarkeit der durch den Hydridverschiebungssatz zusammengehörigen Atome und Pseudoatome in nichtpolarer Bindung auftritt, dass sie jedoch nicht in allen Fällen auftritt, ferner dass auch Fälle von Mischkristallbildung vorkommen, die keine Beziehung zum Hydridverschiebungssatz erkennen lassen.

Um zu untersuchen, ob für das Eintreten oder Ausbleiben von M.K.-Bildung Ähnlichkeiten der physikalischen Eigenschaften, insbesondere des Molekularvolumens entscheidend sind, wurden die Molvolumina, Schmelz- und Siedepunkte verglichen[1]):

1. für Stoffpaare, die eine lückenlose Reihe von M.K. nach dem ROOZEBOOMschen Typ 1 geben,

2. für Stoffpaare, die Eutektika oder Molekülverbindungen bilden.

Es konnte kein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen den obigen Eigenschaften und der Fähigkeit, M.K. zu bilden, aufgefunden werden; es lässt sich nur sagen, dass eine gewisse Ähnlichkeit dieser Eigenschaften notwendige, aber keinesfalls hinreichende Bedingung für das Zustandekommen von M.K. ist. Dagegen zeigt ein Vergleich der allerdings nur spärlich vorhandenen kristallographischen Daten (Tabelle 6), dass bei den Substanzpaaren, bei denen die thermische Analyse auf Mischkristallbildung deutet, auch ausgesprochene kristallographische Ähnlichkeit vorliegt.

Die Literaturübersicht zeigt also, dass das vorhandene Material noch nicht ausreicht, um die eingangs aufgestellten Fragen zu beantworten, insbesondere da zu wenig Fälle untersucht sind, bei denen sich die Pseudoatome des Hydridverschiebungssatzes vertreten, während für die Vertretbarkeit der Atome eine genügende Anzahl von Beispielen bekannt ist. Es wurde daher eine Anzahl von Substanzpaaren neu untersucht, die sich durch die Atome bzw. Pseudo-

[1]) Dissertation H. TITTUS. Tabellen 10 bis 13.

Tabelle 6. Kristallographische Daten von Substanzen, welche Mischkristalle bilden.

Substanz	Molvolumen	Kristallsystem	Achsenabschnitte und Winkel
$N{=}N$	151·4	Monoklin prism.	$a:b:c = 2{\cdot}1076:1:1{\cdot}3312$ $\beta = 114°26'$
$CH_2{-}CH_2{-}$	193·5	„ „	$a:b:c = 2{\cdot}0806:1:1{\cdot}2522$ $\beta = 115°54'$
$CH{=}CH{-}$	185·5	„ „	$a:b:c = 2{\cdot}1702:1:1{\cdot}4003$ $\beta = 114°6'$
$-C{\equiv}C-$	—	„ „	$a:b:c = 2{\cdot}2108:1:1{\cdot}3599$ $\beta = 115°1'$
	—	Rhomb.	$a:b:c = 0{\cdot}4975:1:0{\cdot}5608$
	—	„	$a:b:c = 0{\cdot}4957:1:0{\cdot}5549$
	111·5	Monoklin prism.	$a:b:c = 1{\cdot}3777:1:1{\cdot}4364$ $\beta = 122°49'$
	118·5	„ „	$a:b:c = 1{\cdot}3662:1:2{\cdot}0300$ $\beta = 119°48'$

tome der 7., 6. und 5. Gruppe des Hydridverschiebungssatzes unterheiden, sowie noch einige Beispiele mit Gruppen $-X \sim X'-$, die en in Tabelle 4 enthaltenen analog sind.

III. Experimenteller Teil.

A. Die benutzten Arbeitsmethoden zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen.

1. Thermoanalytische Aufnahme von Abkühlungskurven.

Diese Methode beruht bekanntlich auf der Beobachtung des zeitlichen Verlaufes r Abkühlung durchschmolzener Mischungen verschiedener Zusammensetzung. ie abgewogenen Mischungen – etwa 3 bis 4 g – wurden in ein Reagensglas geben, das mit Hilfe eines kleinen elektrischen Ofens oder eines Luft- bzw. Paraffinides heizbar war. Die Vorrichtung war durch mehrere Glas- und Asbestpapierände gut wärmeisoliert. Fenster in den Asbestschichten gestatteten Beobachtung id seitliche Beleuchtung. Nachdem die Mischung völlig durchgeschmolzen war, urden Thermometer und Rührer eingesetzt. Die Thermometer waren in $^1/_{10}°$ ngeteilt; sie waren mit einem reichsanstaltlich geeichten Thermometer genau ver-

glichen und korrigiert worden. Der mechanisch betriebene Rührer bestand a Kupfer, platiniertem Kupfer oder Glas.

Bei sehr tief schmelzenden Mischungen musste die Abkühlung durch ein Kält bad erreicht werden; bei oberhalb 130° C schmelzenden Gemischen wurde, dam die Abkühlung nicht zu rasch ging, das Reagensglas entweder leicht weiter geheiz oder es wurde statt des Luftbades ein Paraffinölbad angewendet. Die häufig au tretenden Unterkühlungserscheinungen liessen sich dadurch beseitigen, dass d Hub des Rührers und die Rührgeschwindigkeit vergrössert wurden, so dass die a Rührer sich bildenden Kristallkeime rasch über die ganze Schmelze verteilt wurde

Der Beginn der einsetzenden Kristallisation, der einen Punkt der liquid (*l*)-Kurve liefert, war stets als scharfer Knick deutlich zu erkennen. Dagegen wa wie das auch für andere Fälle beschrieben ist[1]), das Ende der Kristallisation n extrapolatorisch bestimmbar und bei Gemischen, die in der Nähe der reinen Su stanzen lagen, oft gar nicht erkennbar. Der Grund für diese Ungenauigkeit ist d schlechte Wärmeübertragung durch die am Thermometer anwachsenden Kristall Der Verlauf der solidus (*s*)-Kurve ist nach dieser Methode also nur unsicher z ermitteln.

2. Mikroskopische Beobachtung des Schmelzbeginns und -endes.

Bei dieser Methode wurden mit Hilfe eines elektrischen Mikroskopheiztisches d Punkte der *l*- und *s*-Kurven durch direkte mikroskopische Beobachtung bestimm

Der Heiztisch wurde auf Anregung von Gutmann von der Firma C. Zei angefertigt. Er ist von Vorländer und Haberland[2]), die ihn erstmalig zu quant tativen Messungen benutzt haben, beschrieben worden. Die Messung der Temperat erfolgte durch Ablesen von Stärke und Spannung des Heizstromes; der Zusamme hang zwischen elektrischer Energie und Temperatur wurde mit Hilfe von 14 zwische 33° und 202° schmelzenden reinen Substanzen, deren Schmelzpunkte sowohl i Schmelzpunktsapparat als durch Aufnahme der Abkühlungskurven nach 1. ko trolliert wurden, ermittelt.

Die zu untersuchenden Mischungen wurden zunächst völlig durchgeschmolze und umgerührt. Dann wurde ein Tröpfchen der Schmelze entnommen, nach de Erstarren fein verrieben und unter stets reproduzierbaren Bedingungen auf eine Objektträger oder Deckglas auf die Heizplatte gebracht. Es wurde dann langsa angeheizt; der Beginn des Schmelzens wurde bei auffallendem, das Ende b durchfallendem Licht beobachtet. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmun betrug ±2° C.

3. Beobachtung des Schmelzbeginns und -endes im „Schmelzpunktapparat"

a) Geschmolzene Mischungen.

Nach dem Vorgang von H. Rheinboldt[3]) können Schmelzbeginn („Auftau punkt") und Schmelzende („Schmelzpunkt") mit ausreichender Genauigkeit auc im gewöhnlichen Schmelzpunktapparat bzw. bei höheren Temperaturen im Thiel

[1]) G. Tammann, Z. anorg. Ch. **47**, 291. 1905. R. Ruer, Metallographie, Ham burg 1907. [2]) D. Vorländer und U. Haberland, Ber. Dtsch. chem. Ges. **5** 2652. 1925. [3]) H. Rheinboldt, J. pr. Ch. **111**, 242. 1925; **112**, 187. 192 **113**, 199, 348. 1926.

chen Kupferblock ermittelt werden. Von der durchgeschmolzenen und verriebenen Substanzmischung wurde jeweils eine Probe in zwei Schmelzpunktröhrchen gebracht, von denen das eine zugeschmolzen wurde, um etwaige Reaktionen mit der Atmosphäre zu verhindern, das andere offen blieb, um darin rühren zu können.

Bei empfindlichen Substanzen wurde das Durchschmelzen der Mischungen im Schmelzpunktröhrchen selbst vorgenommen. Wie bei RHEINBOLDT konnten Auftau- und Schmelzpunkt beobachtet werden; die Heizgeschwindigkeit wurde gegen Ende stark verringert, so dass der Temperaturanstieg nur etwa 1°/min betrug. Zwischen dem offenen und dem zugeschmolzenen Röhrchen wurden niemals Unterschiede beobachtet, die die Fehlergrenze von 1° bis 2° überstiegen.

b) Verriebene bzw. locker vermengte Mischungen.

Da viele Stoffe in geschmolzenem Zustand miteinander oder mit dem Luftsauerstoff chemisch reagieren, da ferner mitunter beim Schmelzen Verschiebungen der Zusammensetzung infolge Wegsublimierens einer Komponente entstehen, wurde in manchen Fällen auf vorheriges Durchschmelzen der Mischungen verzichtet und die abgewogenen Komponenten nur miteinander verrieben oder auch nur locker vermengt. Die auf diese Weise erhaltenen Schmelzpunkte, also die Punkte der *l*-Kurve, stimmen im allgemeinen überein mit den Punkten, die man bei durchgeschmolzenen Mischungen erhielt. Abweichungen konnten durch die oben besprochenen Störungen, die das Durchschmelzen bei einigen Substanzen verursacht, gedeutet werden.

Bei den Auftaupunkten zeigten sich jedoch charakteristische Unterschiede zwischen dem Verhalten zerriebener und dem durchgeschmolzener Mischungen. Es konnte nämlich in vielen Fällen nach dem ersten „Feuchtwerden" ein Wiedererstarren und ein zweiter Auftaupunkt beobachtet werden. Der zweite Auftaupunkt ist zwar nicht so gut zu beobachten wie der erste, mit einiger Übung gelingt es jedoch, ihn zu erfassen, namentlich wenn man sein Augenmerk auf das Verschwinden der Kristallkanten richtet. Dieser zweite Auftaupunkt entspricht dem bei durchgeschmolzenen Mischungen beobachteten Auftaupunkt, dem Punkt der *s*-Kurve. Der erste Auftaupunkt entspricht dem Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente oder dem Eutektikum. An Hand der Fig. 2a bis f, die die wichtigsten Typen von Zustandsdiagrammen binärer Gemische darstellen, sollen die hier obwaltenden Verhältnisse bei den einzelnen Typen[1]) besprochen werden.

[1]) Wegen der einzelnen Typen vgl. B. ROOZEBOOM, Z. physikal. Ch. 30, 385, 1899.

Bei Systemen mit lückenloser Mischbarkeit nach Typ 1 (Fig. 2a) beobachtet man beim Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente A ein erstes Auftauen, darauf ein Wiedererstarren und ein zweites Auftauen bei dem entsprechenden Punkt der s-Kurve. In manchen Fällen ist der erste Auftaupunkt nur bei einer locker vermengten Mischung zu beobachten, nicht bei einer gut zerriebenen. In diesem Falle werden wahrscheinlich schon beim Zerreiben bzw. bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts der niedriger schmelzenden Komponente Mischkristalle gebildet[1]).

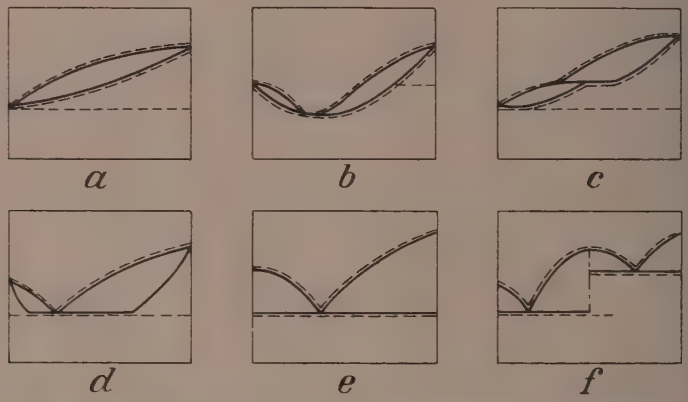


Fig. 2. Verhalten verriebener oder locker vermengter Mischungen.

Beim Mischkristalltypus III (Fig. 2b) verhalten sich die verriebenen Mischungen wie die durchgeschmolzenen, solange sich ihr Auftaupunkt unterhalb des Schmelzpunktes der niedriger schmelzenden Komponente befindet; andernfalls tauen sie bei deren Schmelzpunkt auf, um dann unter Ausbildung der Mischkristalle wieder fest zu werden und beim eigentlichen Auftaupunkt erneut anzuschmelzen.

Beim Mischkristalltypus IV (Fig. 2c) liegen ganz analoge Verhältnisse wie bei I vor.

Beim Mischkristalltypus V (Fig. 2d) wird als erster Auftaupunkt der Schmelzpunkt des Eutektikums beobachtet. Bei einigen Mischungen konnte zwar kein völliges Wiedererstarren, wohl aber eine Zu-

[1]) Das Auftreten von Mischkristallen beim Zerreiben wurde auch von Vegard beobachtet, und zwar an den hochschmelzenden Substanzen KCl und KBr. Vgl. Z. Physik **43**, 1. 1927.

hme der festen Phase beobachtet werden, die auf Mischkristall-
ldung deutet. Ein zweiter Auftaupunkt konnte in unseren Fällen
cht beobachtet werden.

Bei zahlreichen Systemen mit reinem Eutektikum wurde fest-
stellt, dass alle verriebenen Mischungen den gleichen Auftau-
nkt wie die durchgeschmolzenen zeigten (Fig. 2e). Dies ist ohne
iteres verständlich, da sie ja ihrer Zusammensetzung nach wesens-
ich sind.

Bei zwei Systemen mit Molekülverbindungen wurde beobachtet,
ss das Auftauen der verriebenen Mischungen je nach der Zusammen-
tzung beim Schmelzpunkt des einen oder anderen Eutektikums
ıttfand (Fig. 2f). Ebenso wurde hier bei geeigneter Zusammen-
tzung ein vollständiges oder teilweises Wiederfestwerden der auf-
tauten Masse beobachtet, was auf die Bildung der Molekülverbin-
ng zurückgeführt werden muss. Unter Umständen bilden sich
olekülverbindungen analog wie Mischkristalle bereits beim Ver-
iben.

Aus diesen Befunden geht also hervor, dass man durch die Unter-
chung von verriebenen oder locker vermengten Mischungen neue
riterien für das Eintreten oder Ausbleiben von Mischkristallbildung
winnen kann.

4. Vergleich der drei Arbeitsmethoden.

Zum Vergleich wurde eine Anzahl binärer Systeme nach allen drei Methoden
tersucht (Beispiele siehe Fig. 11, 13, 16, 20, 33, 35, 38). Es ergab sich, dass die
urve nach allen drei Methoden in guter Übereinstimmung gefunden wird. Bei
s-Kurve ergeben sich Abweichungen, und zwar ist offenbar die nach der Er-
rrungsmethode gewonnene Kurve besonders fehlerhaft, da dieser Methode be-
chtliche Mängel anhaften. Die beiden anderen Methoden geben die *s*-Kurve im
ssten Teil ihres Verlaufes mit befriedigender Übereinstimmung wieder. Wie
och schon Rheinboldt bemerkte, ist bei Substanzpaaren, die Eutektika bilden,
Eutektikummenge in der Nähe der reinen Substanzen zu klein, um ihr An-
melzen bei der Eutektikumtemperatur beobachten zu können; man findet daher
hohe Werte, die partielle Mischkristallbildung vortäuschen könnten. Das gleiche
für die mikroskopische Methode. Über das Verhalten in der Nähe der reinen
mponenten lassen sich daher keine sicheren Angaben machen.

Tabelle 7 unterrichtet im einzelnen über die Vorteile und Nachteile der drei
thoden. Es zeigt sich, dass die dritte Methode im allgemeinen den anderen vor-
ziehen ist, insbesondere da sie noch den Vorteil ausserordentlicher Einfachheit
d Billigkeit besitzt. Ausserdem erhält man bei Anwendung verriebener oder
ker vermengter Gemische nach dieser Methode noch weitere wertvolle Hinweise
er den Charakter des untersuchten Zustandsdiagramms.

Tabelle 7. Methodenvergleich.

Methode	Erstarrungsdiagramm	Erhitzungs-mikroskop	Auftau-Schmelz-Methode
Temperaturmessung	direkt	indirekt	direkt
Messfehler für			
s-Kurve	± 0·1° [1] bis 30—40° [2]	± 2°	± 1—2°
l- „	± 0·1°	± 2°	± 1—2°
Genauigkeitsbereich in Molprozent			
s-Kurve	etwa 20%; bei M.K. 0%	etwa 90%	etwa 80%
l- „	100%	100%	100%
Bei sublimierenden Substanzen.	brauchbar	unbrauchbar	brauchbar
Bei unterkühlenden Substanzen.	schlecht brauchbar	brauchbar	„
Als Mikromethode	unbrauchbar	„	„

B. Verwendete Substanzen.

Die Darstellung und Reinigung der verwendeten Substanzen ist in Tabelle 8 angegeben.

C. Experimentelle Ergebnisse mit binären Systemen.

1. Vertretbarkeit von Atomen und Pseudoatomen der 7. Gruppe.

a) *OH* und NH_2.

α) *p*-Nitrophenol + *p*-Nitranilin (Fig. 3).

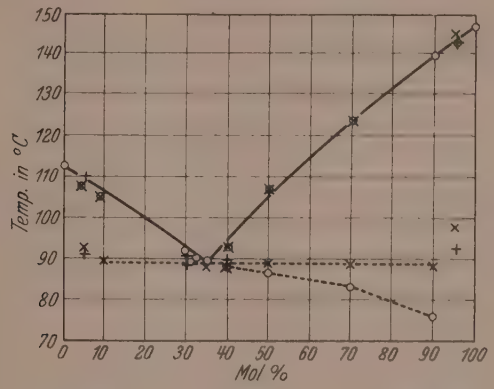
Dieses System wurde nach Methoden 1, 2 und 3a untersucht. Wie im Abschnitt A 1 erwähnt wurde, scheidet jedoch für die *s*-Kurve die Methode 1 weitgehend aus, und Methoden 2 und 3 geben nur im Gebiet 10 bis 90% sichere Ergebnisse. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die beiden Komponenten ein eutektisches Gemenge bilden. Ob eine sehr beschränkte Mischbarkeit vorliegt, lässt sich nicht sicher entscheiden: nach den gemachten Erfahrungen ist eine solche jedoch nicht wahrscheinlich.

β) 4-Oxyazobenzol – 4-Aminoazobenzol (Fig. 4).

Dieses System wurde nach Methoden 1 und 3a untersucht. Die *l*-Kurve wurde nach beiden Methoden übereinstimmend gefunden; die *s*-Kurve konnte jedoch nur mit Methode 3 erhalten werden; die

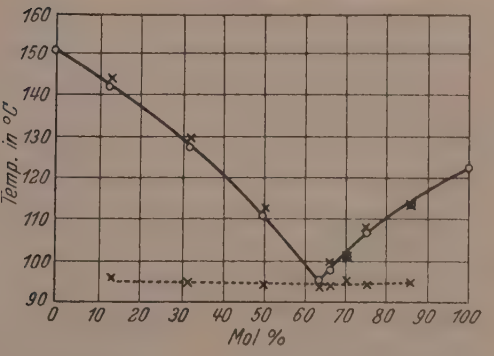
[1] In der Nähe des eutektischen Gemisches. [2] Mischungen, deren Zusammensetzung weit von der des Eutektikums liegt.

mperatur/Zeitkurven liessen nämlich auffälligerweise keinerlei tektische Haltepunkte erkennen. Das erhaltene Diagramm zeigte, ss die beiden Komponenten ein eutektisches Gemenge, mit höchstens hr beschränkter Mischbarkeit, bilden.



p-Nitrophenol *p*-Nitranilin

Fig. 3[1]).

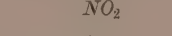


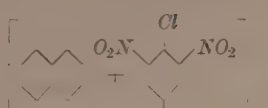
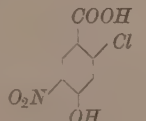
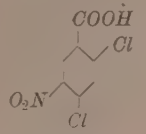
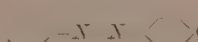
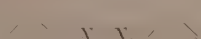
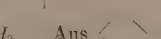
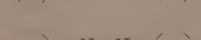
4-Oxyazobenzol 4-Aminoazobenzol

Fig. 4.

[1]) Zeichenerklärung für Fig. 3 bis 43.
Nach Methode 1 (Thermoanalyse).
„ „ 2 (Erhitzungsmikroskop).
„ „ 3a (Auftau-Schmelzmethode mit durchschmolzenen Mischungen).
„ „ 3b (Auftau-Schmelzmethode mit verriebenen oder locker vermengten Mischungen).

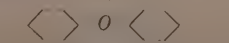
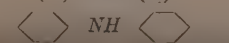
Tabelle 8. Ursprung und Reinigung der benutzten Substanzen.

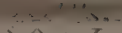
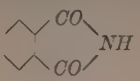
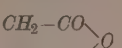
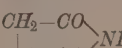
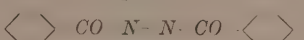
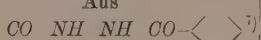
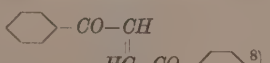
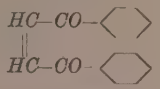
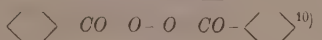
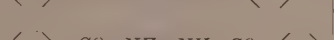
Substanz	Ursprung der Substanz	Reinigung	Schm.- bzw. Erstarrungsp.	
			Beob.	Lit.
	Kahlbaum	3mal aus Äther umkrist.	112·0	—
	„	4 „ „ Eisessig „	147·2	147
	„	3 „ „ Alkohol „	51·7	55
	Nitrieren von Chlorbenzol	5 „ „ 50%ig. Alkohol umkrist.	82·1	83
	Nitrieren von Brombenzol	—	125·3	125
	Kahlbaum	Aus Alkohol und Wasser umkrist.	121	122
	I. G. Farbenindustrie	Aus Toluol umkrist.	188	188
	„	Aus CCl_4 umkrist.	83°	83°
	Aus Naphthalin und Pikramid[1])	1mal aus Aceton umkrist.	168—169	168—169

	Aus Naphthalin und Trinitrotoluol[2]	Desgl.	95·5—96·5	96·5
	Aus Naphthalin und Pikrylchlorid[1]	Desgl.	93·5—94·5	95—96
	I. G. Farbenindustrie	2mal aus 50%iger Essigsäure umkrist.	201·7	—
	Desgl.	Desgl.	162	—
	Desgl.	4mal aus Alkohol umkrist. Fraktioniert erstarren gelassen	151°	—
	Desgl.	Desgl.	122°	127°
	Aus 	Mehrmals aus verd. Alkohol umkrist.	71°	71°
	Aus	Mehrmals aus Alkohol umkrist.	87·5	87

[1]) G. Liebermann und F. Palm, Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 378. 1875. [2]) P. Hepp, Lieb. Ann. 215, 378. 1882.

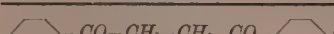
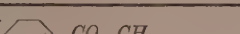
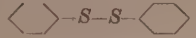
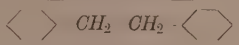
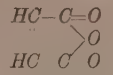
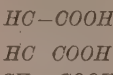
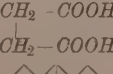
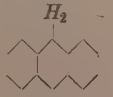
Tabelle 8 (Fortsetzung).

Substanz	Ursprung der Substanz	Reinigung	Erstarrungspunkt Beob.	Erstarrungspunkt Lit.
	Kahlbaum	3mal aus Benzol umkrist.	122·5	122
	„	Desgl.	111·5	111
	Gesellsch. für Teerverwertung Duisburg	Aus Alkohol umkrist.	37	37
	Aus [1]	Mehrfach aus Methylalkohol umkrist.	59	59
	Aus Benzidin [2]	4mal aus SO_2-haltigem Alkohol	272	272
	„	Im Vakuum destill., 2mal aus Wasser umkrist.	127—128	128
	Aus *p*-Jodtoluol [3]	3mal aus Äther umkrist.	121—122	122
	Aus Benzidin	Fraktioniert destill., aus Alkohol umkrist.	147—148	148
	Aus dem oxalsauren Salz [4] = „Viktoriagrün“	a) Aus Äther umkrist. b) Aus Ligroin	109—110° 120—122	109—110 120—122
	Aus der vorhergenannten Substanz [4]	Aus Äther umkrist.	137—138°	138°
	I. G. Farbenindustrie	Aus Alkohol umkrist.	26—27·5	27
	I. G. Farbenindustrie (techn. Prod.)	2mal aus Ligroin umkrist.	54	54

		aus $CHCl_3$ umkrist.		
	Aus Phthalsäureanhydrid[6]	Sublimiert	233·0	233·5
	Kahlbaum	2mal aus Chloroform umkrist.	118·7	119·6
	?	Getrocknet	124·2	125—126
	Aus  [7]	Aus absol. Äther im Vakuum eingedunstet	117—118	118
 [8]	?	—	111	111
	Aus der trans-Verbindung[9]	Aus Alkohol umkrist.	133—134	134
 [10]	Aus und Na_2O_2[11]	2mal aus Alkohol, 1mal aus CS_2 umkrist.	106	106—108
	Aus und N_2H_4[12]	2mal aus Alkohol, 1mal aus Aceton umkrist.	241	241

[1]) K. Scheid, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1813. 1901. [2]) M. Hirsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 335. 1889. [3]) F. Ullmann und G. Meyer, Lieb. Ann. **332**, 44. 1904. [4]) V. Villiger und E. Kopetschni, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2910. 1912. [5]) L. Vanino, Präp. Chemie **2**, 577. 1914. [6]) Laurent, Lieb. Ann. **19**, 47. 1855. [7]) R. Stollé, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 279. 1912. [8]) Zur Konfiguration vgl. C. Paal und H. Schulze, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3796. 1900; **35**, 168. 1902; Smedley, J. chem. Soc. London **95**, 226. 1909. [9]) C. Paal und H. Schulze, loc. cit. [10]) Zur Konstitution vgl. R. Willstätter und E. Hauenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1842. 1909. [11]) M. Nencki und J. Zaleski, Z. physiol. Ch. **27**. 493. 1899. [12]) Pellizzari, Atti Linc. (5) **8**, 327. 1899.

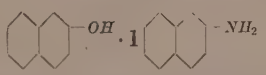
Tabelle 8 (Fortsetzung).

Substanz	Ursprung der Substanz	Reinigung	Erstarrungspunkt Beob.	Erstarrungspunkt Lit.
	Aus  und Zinkstaub[1])	4mal aus Alkohol umkrist.	144—145	144—145
	Aus [2])	Aus Alkohol umkrist.	59·1	60
	?	Desgl.	53·6	51·5—52·5
	I. G. Farbenindustrie	Aus $CHCl_3$ umkrist.	53—54	53
	Aus dem Anhydrid[3])	Aus Wasser umkrist.	130—131	130—130·5
	?	Aus Äther umkrist.	183—184	182·8
	Reine Präparate von Herrn Prof. Dimroth	—	216–217	217
		—	108—109	108·5
	Merck (thiophenfrei)	—	5·1	5·4
	I. G. Farbenindustrie	—	5·4	6·2

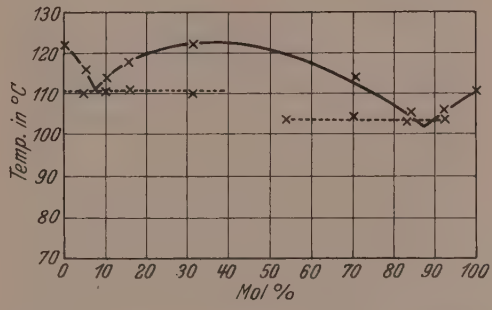
[1]) C. Paal und H. Schulze, loc. cit. [2]) H. Lecher, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1429. 1915. [3]) R. Anschütz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 2281. 1879.

γ) β-Naphthol und β-Naphthylamin (Fig. 5).

Dieses System wurde bereits von R. KREMANN und W. STROHSCHNEIDER[1]) sowie von L. VIGNON[2]) untersucht, die eine Molekülverbindung



feststellten. Unsere Untersuchung nach Methode 3a bestätigte dieses Ergebnis.



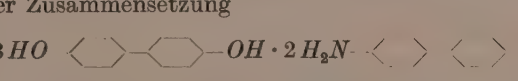
β-Naphthol β-Naphthylamin

Fig. 5.

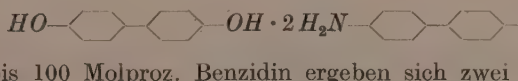
δ) Diphenol + Benzidin (Fig. 6).

Das Diphenol zersetzt sich sowohl beim Schmelzen für sich allein als auch in Mischung mit anderen Stoffen unter Dunkelfärbung. Es wurde daher nach Methode 3b mit verriebenen Mischungen gearbeitet; die „Schmelzpunkte" sind hier wegen der Beobachtungsschwierigkeiten infolge der Zersetzlichkeit mit Fehlern bis zu etwa 4° C behaftet.

Das Diagramm deutet auf das Vorliegen zweier Molekülverbindungen der Zusammensetzung



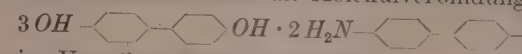
und



Von 50 bis 100 Molproz. Benzidin ergeben sich zwei Auftaupunkte mit dazwischenliegendem Wiedererstarren. Zwischen 0 bis 50 Mol-

[1]) R. KREMANN und W. STROHSCHNEIDER, Wiener Monatsh. **39**, 505. 1918.
[2]) L. VIGNON, Bl. Soc. chim. (3) **6**, 387. 1891.

proz. Benzidin ergaben sich nur die „oberen" Auftaupunkte, ein Anzeichen dafür, dass sich hier die Molekülverbindung



bereits beim Verreiben bildet. Tatsächlich gab eine nur locker vermengte Mischung der Zusammensetzung 40 Molproz. Benzidin einen ersten Auftaupunkt bei 130° C.

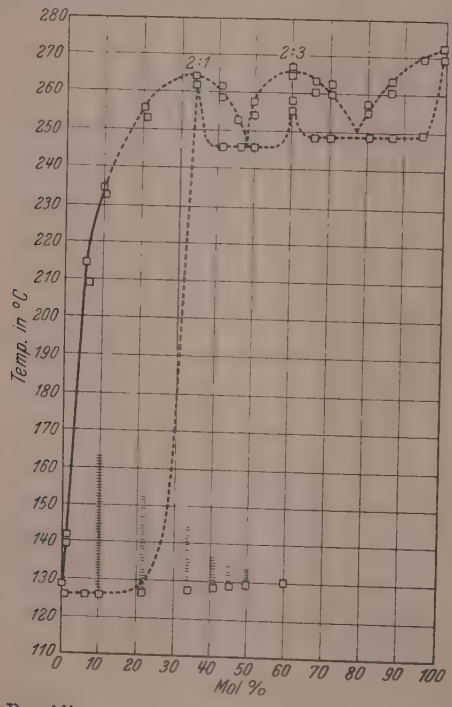


Fig. 6.

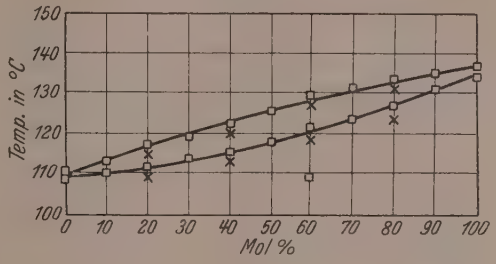
ε) Tetramethyl-*p*-diamino-triphenylcarbinol – Tetramethyl-*p*-diamino-triphenylmethylamin.

(Farbbase + Aminbase des Bittermandelölgrüns.)

Eingangs wurde bereits erwähnt, dass Villiger[1]) Mischkristallbildung bei diesen Substanzen beobachtet hatte. Die Farbbase existiert nach Villiger in zwei Modifikationen, die aus Äther bzw. Ligroin

[1]) Villiger und E. Kopetschni, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2910, 1912.

erhalten werden (vgl. Tabelle 8). Beide Farbbasen, sowie die Aminbase, zersetzen sich beim Erhitzen zu schwarzgrünen Produkten, die häufig beim Abkühlen sirupös blieben oder glasig erstarrten. Es wurde daher mit verriebenen Mischungen in zugeschmolzenen Röhrchen nach Methode 3b gearbeitet, bei der Farbbase aus Äther auch ausserdem

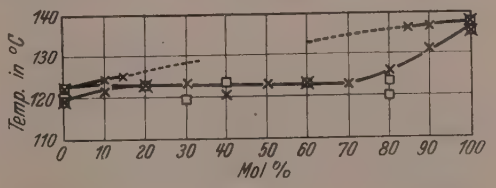


Farbbase aus Äther Aminbase

Fig. 7.

nach Methode 3a mit Mischungen, die unter Stickstoff durchgeschmolzen worden waren, in zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen.

Das Diagramm, Farbbase aus Äther + Aminbase (Fig. 7), zeigt lückenlose Mischbarkeit nach Typ I an. Verriebene Mischungen gaben nahezu die gleichen Auftau- und Schmelzpunkte wie durchschmolzene (die geringen Unterschiede dürften auf Zersetzungen beim Schmelzen zurückzuführen sein); es scheinen sich daher Mischkristalle schon



Farbbase aus Ligroin Aminbase

Fig. 8.

beim Verreiben zu bilden. Eine nur lose vermengte Mischung von 60% Aminbase gab in der Tat schon einen Auftaupunkt bei 109°.

Das Diagramm, Farbbase aus Ligroin + Aminbase (Fig. 8), war nicht vollständig zu gewinnen, da sofort nach dem Auftauen Zersetzungserscheinungen auftraten, die die Beobachtung des Schmelzpunktes häufig unmöglich machten. Aus dem Diagramm geht mit

Sicherheit hervor, dass sich Mischkristalle bilden, und zwar sind die Typen II, III und V ausgeschlossen, zwischen I und IV lässt sich keine Entscheidung treffen.

b) *OH* und CH_3.

α) β-Naphthol und β-Methylnaphthalin (Fig. 9).

Das System wurde nach Methode 3a mit durchgeschmolzenen Mischungen untersucht, die sich in zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen befanden. Das Diagramm weist eine kleine Mischungslücke auf. Eine nur locker verriebene Mischung von der Zusammensetzung

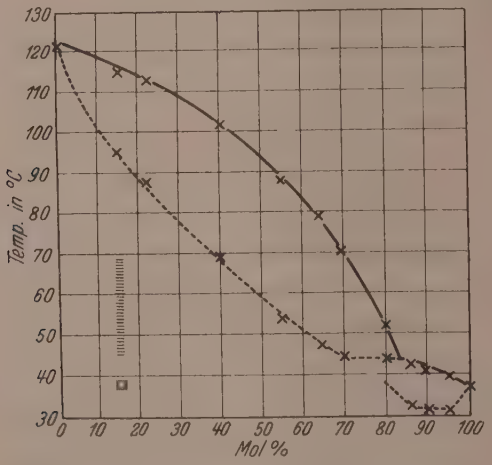


Fig. 9.

15 Molproz. β-Methylnaphthalin zeigte einen ersten Auftaupunkt bei der eutektischen Temperatur von 37°, einen zweiten bei 95° C, dem Punkt der *s*-Kurve.

β) *p*, *p'*-Diphenol und *p*, *p'*-Ditolyl (Fig. 10).

Das System wurde nach Methoden 3a und 3b untersucht. Das Diphenol erwies sich in Mischung mit dem Ditolyl beständiger als in Mischung mit Benzidin; es konnte daher auch der Schmelzpunkt deutlich beobachtet werden.

Das Diagramm zeigt, dass eine Molekülverbindung 1 Diphenol · 2 Ditolyl vorliegt.

c) *OH* und *Cl*.

α) *p*-Nitrophenol und *p*-Nitrochlorbenzol (Fig. 11).

Das System wurde nach Methode 1, 2 und 3 untersucht. Die *s*-Kurve nach Methode 1 ist aus den wiederholt erwähnten Gründen unbrauchbar. Die beiden Stoffe bilden ein Eutektikum ohne Mischbarkeit.

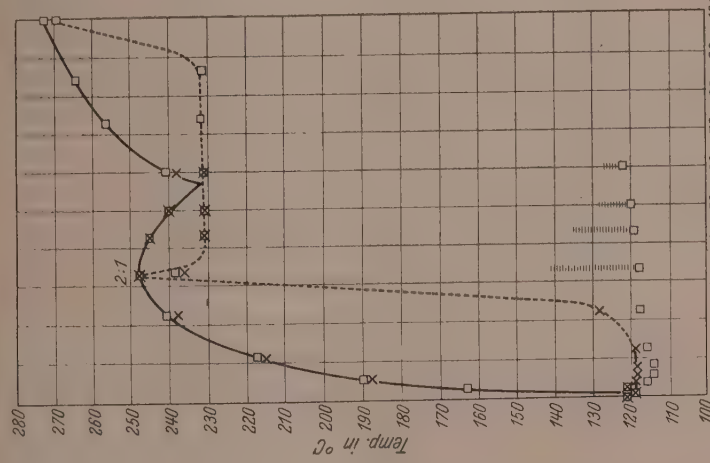


Fig. 10.

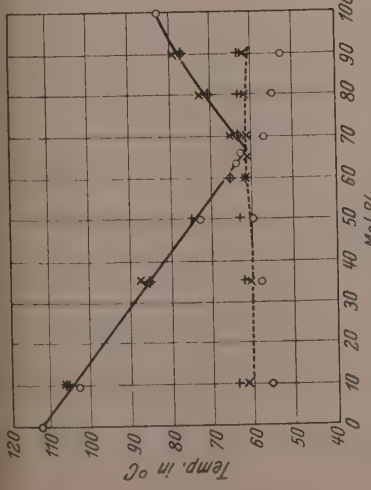


Fig. 11.

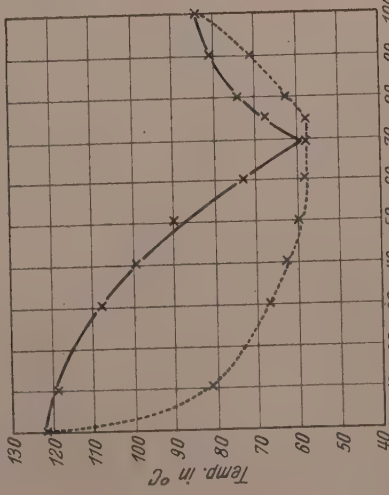


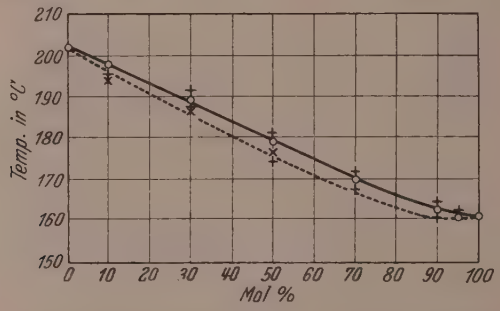
Fig. 12.

β) Pikrinsäure und Pikrylchlorid (Fig. 12).

Das System wurde bereits von JEFFREMOW[1]) untersucht. Unsere Untersuchung nach Methode 3a ergab denselben Befund. Es liegt beschränkte Mischbarkeit vor mit einer Mischungslücke von etwa 20 Molproz.

γ) 5-Nitro-4-oxy-2-chlor-benzoesäure und 5-Nitro-2, 4-chlor-benzoesäure (Fig. 13).

V. VILLIGER[2]) hatte bereits vor längerer Zeit festgestellt, dass die Schmelzpunkte von Gemischen der beiden Säuren kontinuierlich zwischen den Schmelzpunkten der reinen Säuren liegen, und diese Tat-



5-Nitro-4-oxy-2-chlorbenzoesäure 5-Nitro-2, 4-dichlorbenzoesäure

Fig. 13.

sache auf die Möglichkeit lückenloser Mischbarkeit zurückgeführt. Unsere Untersuchung nach Methode 2 und 3a bestätigte diese Ansicht. Methode 1 gab hier für die s-Kurve keine brauchbaren Resultate, da die Substanzen zu grosser Unterkühlung neigen.

δ) 4-Oxyazobenzol und 4-Chlorazobenzol (Fig. 14).

Die Untersuchung nach Methode 3a ergab, dass die beiden Stoffe ein Eutektikum ohne M.K. bilden.

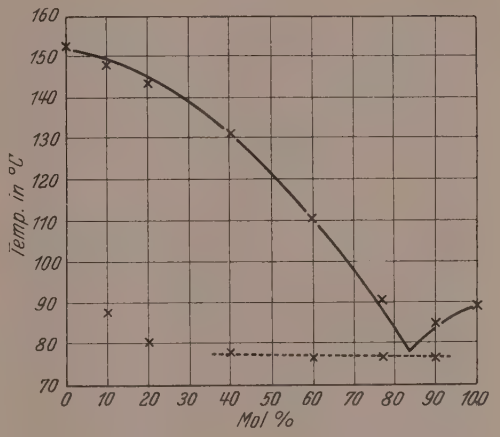
ε) β-Naphthol und β-Chlornaphthalin (Fig. 15).

Die Untersuchung nach Methode 3 ergab beschränkte Mischbarkeit mit einer Mischungslücke von etwa 50 Molproz.

[1]) N. N. JEFFREMOW, Chem. Ztrbl. **1923**, III, 380. [2]) V. VILLIGER, Privatmitt. 1925. Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2596. 1928.

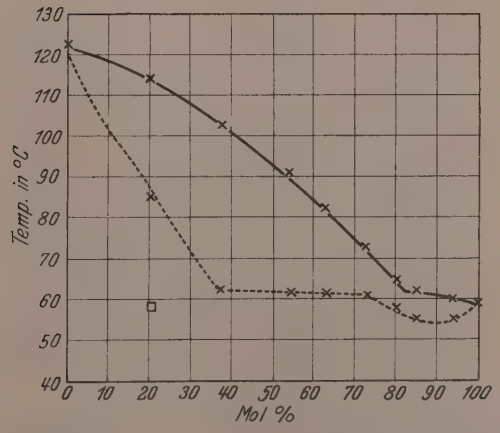
φ) *p*, *p'*-Diphenol-*p*, *p'*-Dichlordiphenyl.

Infolge Substanzmangels wurden nur zwei Messungen nach Methode 3 ausgeführt, aus denen hervorzugehen scheint, dass die beiden Stoffe eine Molekülverbindung bilden.



4-Oxyazobenzol 4-Chlorazobenzol

Fig. 14.



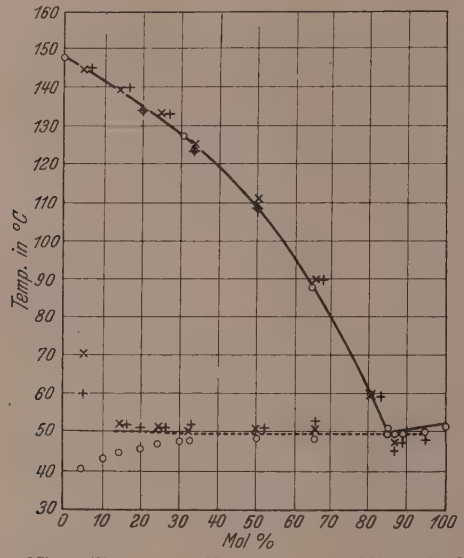
β-Naphthol β-Chlornaphthalin

Fig. 15.

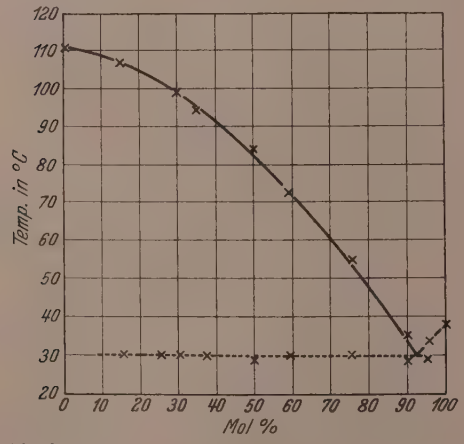
d) NH_2 und CH_3.

α) *p*-Nitranilin und *p*-Nitrotoluol (Fig. 16).

Das System wurde nach Methoden 1, 2 und 3a untersucht. Die Komponenten bilden ein eutektisches Gemenge, wahrscheinlich ohne Bildung von M.K.



p-Nitranilin Fig. 16. *p*-Nitrotoluol



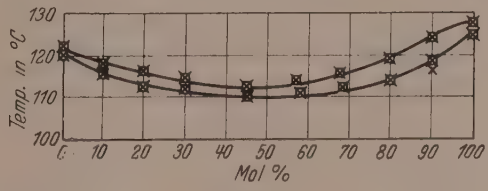
β-Naphthylamin Fig. 17. β-Methylnaphthalin

β) β-Naphthylamin und β-Methylnaphthalin (Fig. 17).

Das nach Methoden 3a und 3b, die hier übereinstimmende Werte gaben, untersuchte System bildet ein Eutektikum ohne M.K.

γ) Benzidin + p' p'-Ditolyl (Fig. 18).

Das System wurde nach Methode 3a und 3b, die übereinstimmende Werte gaben, untersucht. Es ergab sich lückenlose Mischbarkeit mit Minimum. Die Mischkristalle bilden sich bereits beim Verreiben im festen Zustand. Da nach den vorhandenen kristallographischen Angaben (Tabelle 14) die beiden Komponenten verschiedenen Kristall-



Ditolyl Benzidin

Fig. 18.

systemen angehören, müsste Isodimorphie zu erwarten sein; da jedoch kein Umwandlungspunkt beobachtet werden konnte, ist anzunehmen, dass eine der beiden Komponenten unterhalb des Schmelzpunkts einen Umwandlungspunkt besitzt. Die topischen Parameter der beiden Stoffe zeigen eine beträchtliche Ähnlichkeit.

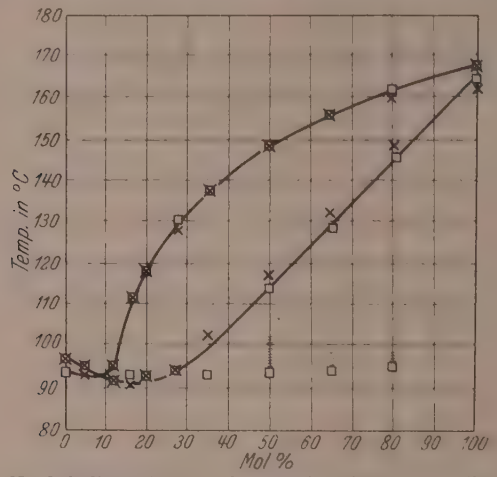
δ) Molekülverbindungen Naphthalin–Trinitroanilin und Naphthalin–Trinitrotoluol (Fig. 19).

Die Molekülverbindungen sind im geschmolzenen Zustand teilweise dissoziiert, dabei sublimiert leicht etwas Naphthalin heraus. Einigermassen reproduzierbare Werte wurden erhalten, wenn man das Durchschmelzen der Mischung nicht wie sonst in einem Schälchen, sondern im Schmelzpunktröhrchen selbst vornahm. Bei 92° bis 94° wurden regelmässig Veränderungen im Aussehen der Kristalle beobachtet, die auf einen Umwandlungspunkt deuten. Das mit Methode 3a und 3b gewonnene Diagramm lässt mit Sicherheit nur erkennen, dass innerhalb eines weiten Bereiches M.K.-Bildung vorliegt. Über den näheren Charakter des Diagramms lässt sich keine sichere Entscheidung treffen; wahrscheinlich liegt Typ IV oder V vor.

e) NH_2 und Cl.

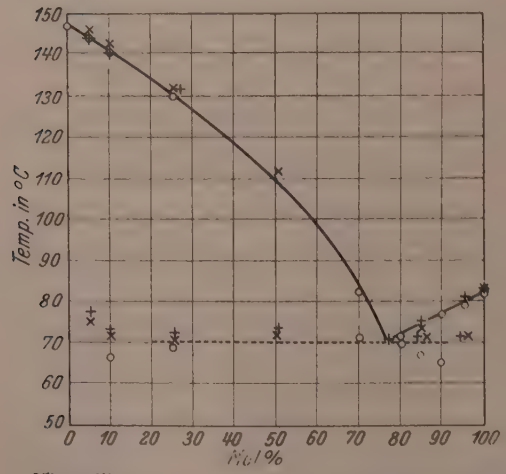
α) *p*-Nitroanilin und *p*-Nitrochlorbenzol (Fig. 20).

Aus dem nach den Methoden 1, 2 und 3a gewonnenen Diagramm geht hervor, dass die beiden Stoffe ein Eutektikum ohne M.K. bilden.



Naphthalintrinitrotoluol Naphthalintrinitroanilin

Fig. 19.



p-Nitranilin *p*-Nitrochlorbenzol

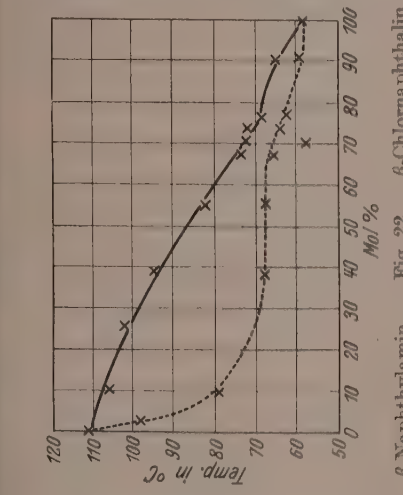
Fig. 20.

β) 4-Aminoazobenzol und 4-Chlorazobenzol (Fig. 21).

Das System wurde nach Methode 3a untersucht. Auch hier liegt ein Eutektikum ohne M.K. vor.

γ) β-Naphthylamin und β-Chlornaphthalin (Fig. 22).

Das System wurde nach Methode 3a untersucht, ein Punkt nach Methode 3b. Es liegt beschränkte Mischbarkeit nach Typ IV vor, die Mischungslücke beträgt etwa 30 Molproz.



4-Aminoazobenzol 4-Chlorazobenzol

Fig. 21.

β-Naphthylamin β-Chlornaphthalin

Fig. 22.

Benzidin Dichlorbiphenyl

Fig. 24.

1-Amino-2-methyl-anthrachinon 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon

Fig. 23.

δ) 1-Amino-2-methyl-antrachinon und 1-Chlor-2-methyl-antrachinon (Fig. 23).

Die Untersuchung nach Methode 3a ergab, dass ein Eutektikum ohne M.K. vorliegt.

ε) Benzidin und *p*, *p'*-Dichlorbiphenyl (Fig. 24).

Die Untersuchung nach Methode 3a und 3b ergab das Vorliegen eines Eutektikums mit beschränkter M.K.-Bildung. Die Mischungslücke liegt etwa zwischen 20 und 65 Molproz. *Cl*-Verbindung.

ξ) Molekülverbindungen Naphthalin—Trinitroanilin und Naphthalin—Pikrylchlorid (Fig. 25).

Es traten die gleichen Schwierigkeiten auf wie bei den Molekülverbindungen Naphthalin—Trinitroanilin und Naphthalin—Trinitrotoluol. Ferner wird auch bei diesem System ein Umwandlungspunkt bei 91° bis 93° beobachtet. Das nach Methode 3a und 3b gewonnene Diagramm hat grosse Ähnlichkeit mit dem Diagramm des genannten Systems. Auch hier liegt weitgehende Mischbarkeit vor; ob nach Typ IV oder V ist nicht sicher zu entscheiden.

f) CH_3 und *Cl*.

α) *p*-Nitrotoluol und *p*-Nitrochlorbenzol (Fig. 26).

Das nach Methode 1 und 3a gewonnene Diagramm zeigt, dass die Komponenten ein Eutektikum ohne M.K. bilden.

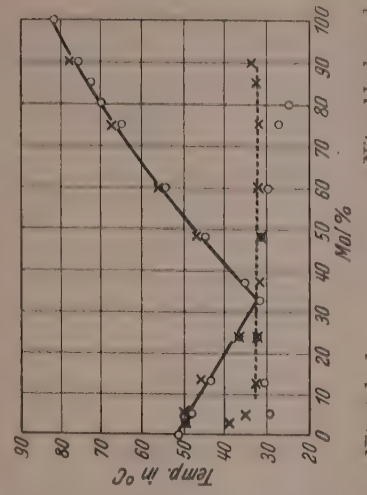
β) Trinitrotoluol und Pikrylchlorid (Fig. 27).

Das nach Methode 3a erhaltene Diagramm lässt auf das Vorliegen einer Molekülverbindung im Molverhältnis 1 : 1 schliessen. Dieser Befund wurde durch präparative Darstellung der Molekülverbindung nach der allgemeinen Vorschrift von O. Dimroth und C. Bamberger[1]) aus CCl_4 bestätigt. Die präparativ erhaltene Molekülverbindung ergab den Auftaupunkt 67° und den Schmelzpunkt 69°.

γ) 4-Methylazobenzol und 4-Chlorazobenzol (Fig. 28).

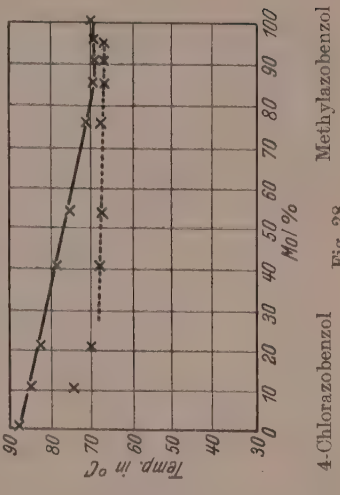
Das nach Methode 3a erhaltene Diagramm lässt das wahrscheinliche Vorliegen eines Eutektikums erkennen. Typ III nach Rooze-boom erscheint ausgeschlossen.

[1]) O. Dimroth und C. Bamberger, Lieb. Ann. 438. 67. 1924.



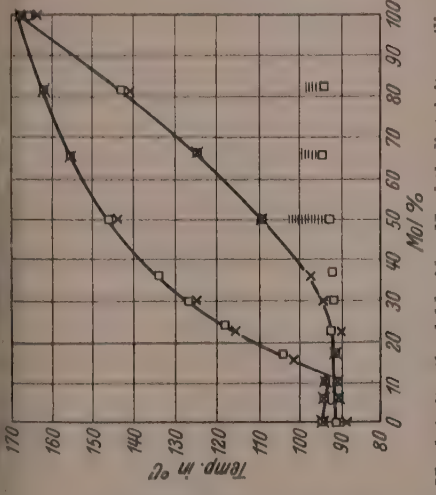
p-Nitrochlorbenzol — *p*-Nitrotoluol

Fig. 26.



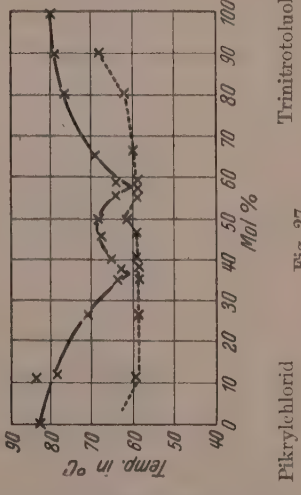
Methylazobenzol — 4-Chlorazobenzol

Fig. 28.



Naphthalinpikrylchlorid — Naphthalintrinitroanilin

Fig. 25.



Pikrylchlorid — Trinitrotoluol

Fig. 27.

δ) β-Methylnaphthalin und β-Chlornaphthalin (Fig. 29).

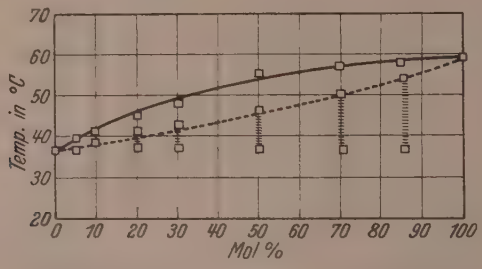
Das nach Methode 3a und 3b erhaltene Diagramm zeigt, dass lückenlose Mischbarkeit nach Typ I vorliegt.

ε) Ditolyl und Dichlorbiphenyl (Fig. 30).

Auf Veranlassung von GROTH, dem die nahe Übereinstimmung der Kristallformen aufgefallen war, hatte MIELEITNER[1]) schon Misch-

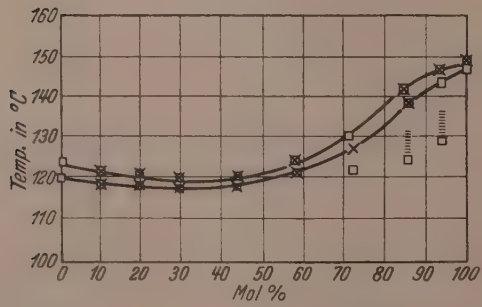
[1]) K. MIELEITNER, Z. Krist. 55, 631. 1920.

kristalle der beiden Stoffe aus Lösungen hergestellt. Aus dem nach Methode 3a und 3b erhaltenen Diagramm geht hervor, dass lückenlose Mischbarkeit nach Typ III vorliegt. Das Minimum liegt zwischen 25 und 35% Dichlorbiphenyl und bei einer Temperatur von 118° bis 119°, also nur 3° unterhalb des Schmelzpunktes der niedriger schmelzenden Komponente.



β-Methylnaphthalin β-Chlornaphthalin

Fig. 29.



Ditolyl Dichlorbiphenyl

Fig. 30.

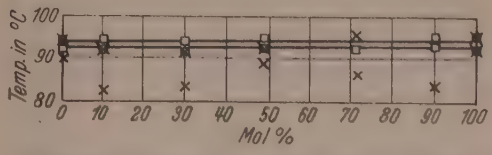
ξ) Molekülverbindungen Naphthalin—Trinitrotoluol und Naphthalin—Pikrylchlorid (Fig. 31).

Auf die grosse kristallographische Ähnlichkeit der beiden Molekülverbindungen hatte bereits Groth[1]) hingewiesen.

Das nach den Methoden 3a und 3b gewonnene Diagramm zeigt, dass die beiden Molekülverbindungen sich lückenlos mischen. Es liegt Typ I nach Roozeboom vor, *s*- und *l*-Kurve fallen nahezu zusammen;

[1]) P. Groth, Chem. Kryst. 5, 359.

ausserdem verlaufen beide Kurven nahezu parallel der Abszisse. Bei Verwendung durchgeschmolzener Mischungen sind die Punkte der *s*-Kurve infolge Wegsublimierens von Naphthalin unbrauchbar (vgl. S. 197).



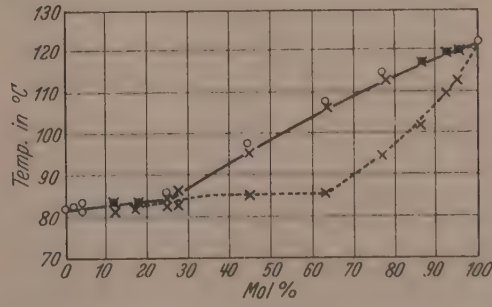
Naphthalinpikrylchlorid Naphthalintrinitrotoluol

Fig. 31.

g) *Cl* und *Br*.

p-Nitrochlorbenzol und *p*-Nitrobrombenzol (Fig. 32).

Fels[1]) hatte bereits die kristallographische Ähnlichkeit der beiden Stoffe beobachtet und gezeigt, dass die Chlorverbindung sich auf der Bromverbindung orientiert ausscheidet. Steinmetz[2]) zeigte, dass es sich in diesem Fall wahrscheinlich um Isodimorphie handelt. Das Zu-



p-Nitrochlorbenzol *p*-Nitrobrombenzol

Fig. 32.

standsdiagramm wurde von Kremann und Ehrlich[3]) und von Isaac[4]) untersucht, die übereinstimmend Typ IV nach Roozeboom feststellten, aber verschieden grosse Mischungslücken fanden. Unser

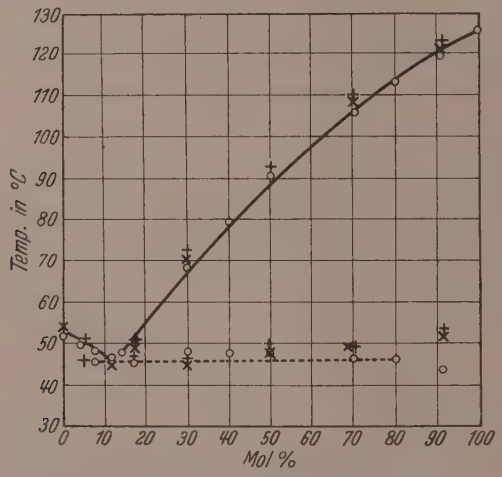
[1]) Fels, Z. Krist. 32, 376. 1900. [2]) H. Steinmetz, Z. Krist. 54, 480. 1915.
[3]) R. Kremann und E. Ehrlich, Jahrb. d. Geol. Reichsanst. Wien 58, 659. 1908.
[4]) F. Isaac, Pr. Roy. Soc. 88, 205. 1913.

mit den Methoden 1 und 3a gewonnenes Diagramm deckt sich nahezu mit dem von Isaac gefundenen. Methode 1 ergab nur die Punkte der *l*-Kurve.

h) CH_3 und *Br*.

p-Nitrotoluol und *p*-Nitrobrombenzol (Fig. 33).

Das mit Hilfe der Methoden 1, 2 und 3a erhaltene Diagramm zeigt, dass ein Eutektikum ohne Mischkristallbildung vorliegt.



p-Nitrotoluol *p*-Nitrobrombenzol

Fig. 33.

2. Vertretbarkeit von Atomen und Pseudoatomen der 6. Gruppe.

a) *O* und *NH*.

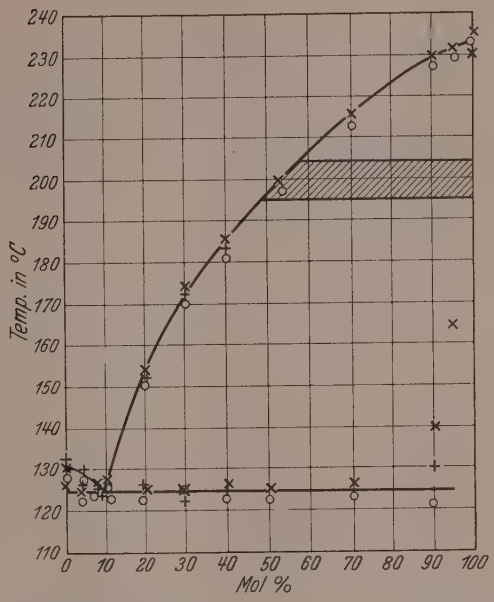
α) Diphenyläther und Diphenylamin.

Vorversuche ergaben, dass diese beiden Stoffe entweder ein Eutektikum, eventuell mit beschränkter Mischbarkeit, oder Molekülverbindungen bilden. Von einer genaueren Untersuchung wurde abgesehen.

β) Phthalsäureanhydrid und Phthalimid (Fig. 34[1]).

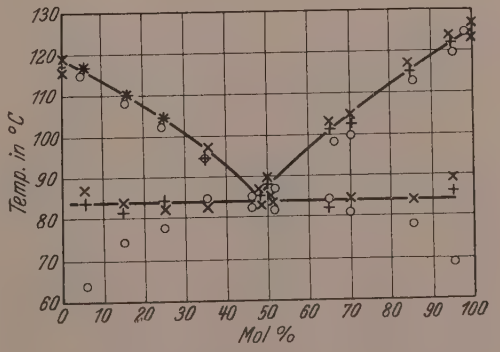
Dieses System wurde nach Methode 1, 2 und 3a untersucht. Es ergab sich, dass ein Eutektikum ohne M.K. vorliegt.

[1]) Innerhalb des schraffierten Bereiches der Fig. 34 tritt bei Methode 2 Sublimation ein.



Phthalsäureanhydrid Phthalimid

Fig. 34.



Bernsteinsäureanhydrid Bernsteinsäureimid

Fig. 35.

γ) Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäureimid (Fig. 35).

Das System wurde nach den Methoden 1, 2 und 3a untersucht. Es liegt reines Eutektikum ohne M.K. vor.

δ) Benzoylsuperoxyd und *s*-Dibenzoylhydrazin.

Es wurde versucht, dieses System nach Methode 3b zu untersuchen. Die beiden Stoffe reagieren jedoch so lebhaft miteinander, dass auch diese schonende Methode versagte. Durch Verdunsten kaltgesättigter Lösungen der beiden Stoffe in Aceton, Äther, Alkohol und Benzol liessen sich keine M.K. erhalten; die beiden Komponenten kristallisierten nebeneinander aus.

b) *O* und CH_2.

α) Diphenyläther und Diphenylmethan.

Vorversuche ergaben, dass ein Eutektikum, eventuell mit beschränkter Mischbarkeit, oder Bildung von Molekülverbindungen vorliegt. Daraufhin wurde von einer eingehenderen Untersuchung abgesehen.

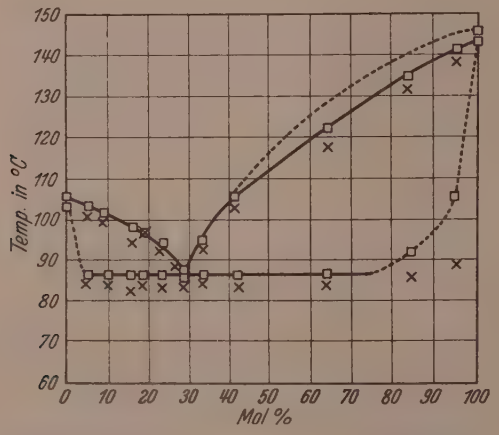


Fig. 36.

β) Benzoylsuperoxyd + Dibenzoyläthan (Fig. 36).

Dieses System wurde nach Methode 3a und 3b untersucht. Wegen der Empfindlichkeit des Benzoylsuperoxyds gibt Methode 3b die besseren Werte. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die beiden Stoffe ein Eutektikum mit sehr beschränkter oder fehlender Mischkristallbildung geben.

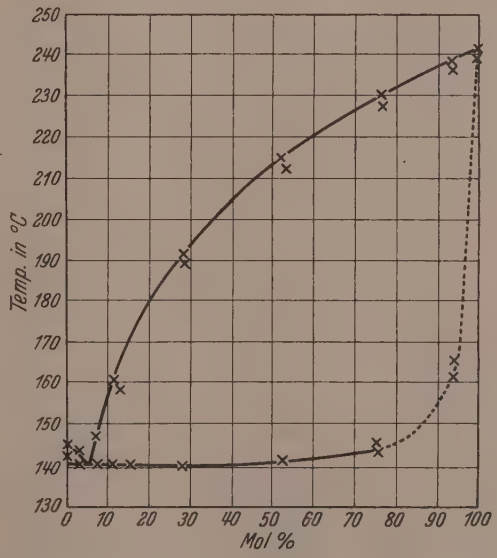
c) NH und CH_2.

α) Diphenylamin und Diphenylmethan.

Wie beim System Diphenyläther und Diphenylmethan ergaben Vorversuche, dass ein Eutektikum vorliegt, eventuell mit beschränkter Mischkristallbildung oder mit Molekülverbindung. Eine eingehendere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

β) *s*-Dibenzoylhydrazin und *s*-Dibenzoyläthan (Fig. 37).

Die Untersuchung nach Methode 3a ergab, dass die beiden Stoffe ein Eutektikum ohne M.K. bilden.

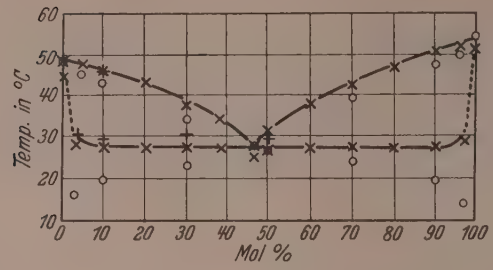


s-Dibenzoyläthan *s*-Dibenzoylhydrazin

Fig. 37.

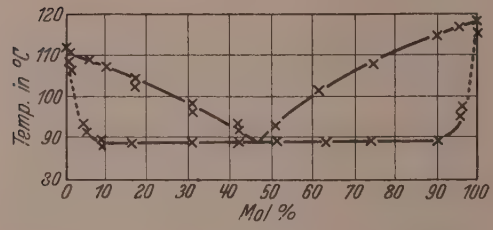
d) $-S-S-$ und $-H_2C-CH_2-$ (Fig. 38).

Das System Diphenyldisulfid + Dibenzyl wurde nach Methode 1, 2 und 3a untersucht. Methode 1 erwies sich hier als wenig geeignet, da starke Unterkühlungserscheinungen auftraten. Das erhaltene Diagramm zeigt, dass ein Eutektikum ohne M.K. vorliegt.



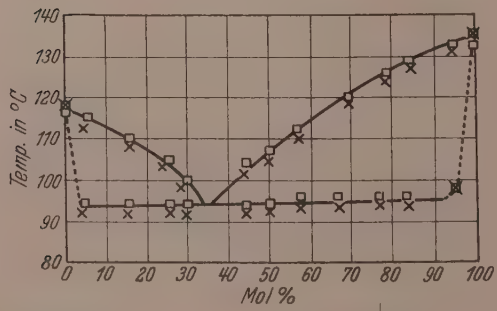
Dibenzyl — Diphenyldisulfid

Fig. 38.



s-Dibenzoyläthylen (trans.) — Azodibenzoyl

Fig. 39.



Azodibenzoyl — *s*-Dibenzoyläthylen (cis)

Fig. 40.

3. Vertretbarkeit von Atomen und Pseudoatomen der 5. Gruppe.

a) $N=N$ und $CH=CH$.

α) Azodibenzoyl und *s*-Dibenzoyläthylen (trans) (Fig. 39).

Das nach Methode 3a erhaltene Diagramm zeigt, dass ein Eutektikum ohne M.K. vorliegt.

β) Azodibenzoyl und *s*-Dibenzoyläthylen (cis) (Fig. 40).

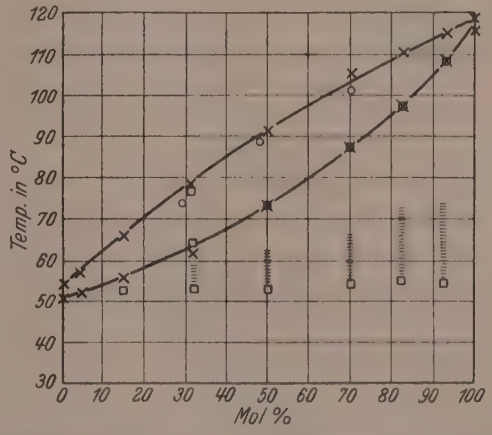
Das nach Methode 3a und 3b erhaltene Diagramm zeigt, dass auch hier ein Eutektikum ohne M.K. vorliegt.

4. Vertretbarkeit von Gruppen $-X\sim X-$ (vgl. S. 175).

$HC=CH$ und H_2C-CH_2.

α) Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid (Fig. 41).

Das System wurde nach Methode 3a und 3b, einige Punkte nach Methode 1, untersucht. Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Anhydride wurden die Schmelzpunktröhrchen zugeschmolzen. Das Diagramm zeigt lückenlose Mischbarkeit nach Typ I an.



Maleinsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid

Fig. 41.

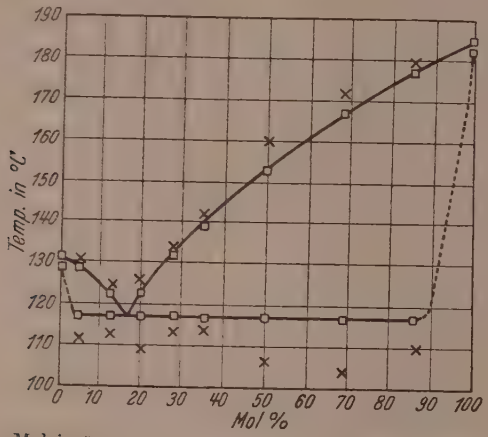
β) Maleinsäure und Bernsteinsäure (Fig. 42).

Die Mischungen spalten in der Schmelze leicht Wasser ab, infolgedessen ergaben sich erhebliche Unterschiede zwischen dem Verhalten durchschmolzener und verriebener Mischungen. Das mit Methode 3b gewonnene Diagramm zeigt, dass ein Eutektikum ohne M.K. vorliegt.

Dieses System wurde, wie uns nachträglich bekannt wurde, etwa zu gleicher Zeit auch von Viseur[1]) untersucht, der zum gleichen Ergebnis gelangte wie wir. Auch beim System Bernsteinsäure—Fumarsäure stellte Viseur das Vorliegen eines Eutektikums fest, dagegen

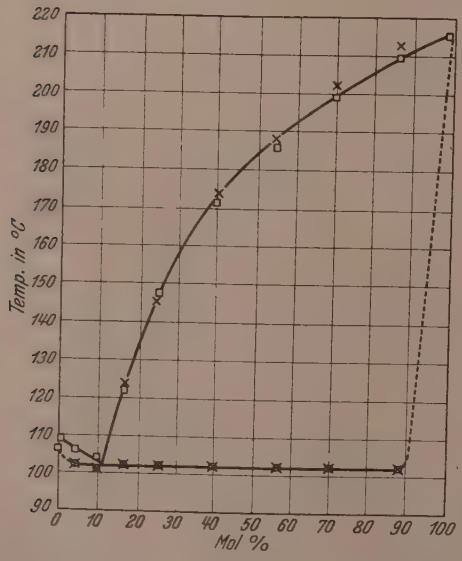
[1]) G. Viseur, Bl. Soc. chim. Belg. 35, 426. 1926.

fand er bei den Äthyl- und Methylestern sowie bei den Amiden von Bernsteinsäure einerseits, Fumar- bzw. Maleinsäure andererseits Mischkristallbildung.



Maleinsäure Bernsteinsäure

Fig. 42.



Dihydroanthracen Anthracen

Fig. 43.

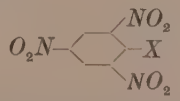
γ) Anthracen und Dihydroanthracen (Fig. 43).

Das System wurde nach Methode 3a und 3b untersucht, wobei 3a etwas ungenauere Resultate gibt, da beim Durchschmelzen etwas Dihydroanthracen heraussublimiert. Das erhaltene Diagramm zeigt, dass die Substanzen ein Eutektikum ohne M.K. bilden.

IV. Diskussion.

Die bei sämtlichen untersuchten Systemen erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 9 bis 12 nochmals übersichtlich zusammengestellt.

Der Vergleich mit den in Tabelle 13 enthaltenen kristallographischen Daten zeigt, dass, soweit diese Daten vorliegen, Mischkristallbildung bei denjenigen Substanzpaaren auftritt, bei welchen 1. Zusammengehörigkeit durch die neue Systematik, 2. Analogie der kristallographischen Verhältnisse vorliegt. Besonders deutlich zeigen dies unter anderem die folgenden Fälle:



Die CH_3- und Cl-Verbindung sind in bezug auf die c-Achse und den Winkel β stark verschieden; sie bilden eine Verbindung. Die entsprechenden Molekülverbindungen mit Naphthalin sind in bezug auf Achsenabschnitte und Winkel sehr ähnlich und bilden M.K.

$X \diagdown \diagup \diagdown \diagup X$. Kristallographische Ähnlichkeit der NH_2- und CH_3-Verbindung (in den topischen Parametern, allerdings nicht in Winkeln), der CH_3- und Cl-Verbindung, geringere Ähnlichkeit zwischen NH_2- und Cl-Verbindung, demnach lückenlose Mischbarkeit NH_2-CH_3, CH_3-Cl, Mischungslücke NH_2-Cl. Die OH-Verbindung ist von den NH_2-, CH_3-, Cl-Verbindungen völlig verschieden und bildet mit ihnen Verbindungen.

Bernsteinsäure—Maleinsäure: Topische Parameter und Winkel stark verschieden, Eutektikum.

Bernsteinsäureanhydrid—Maleinsäureanhydrid: Topische Parameter ähnlich (Unterschiede bis 5%), Winkel gleich, lückenlose Mischbarkeit.

Das in Tabelle 9 bis 12 enthaltene eigene Versuchsmaterial zusammen mit dem in Tabelle 1 bis 5 enthaltenen aus der Literatur entnommenen Material erlaubt nun, die eingangs aufgestellten Fragen bis zu einem gewissen Grad zu beantworten (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 9 (7. Gruppe).

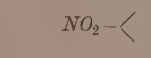
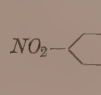
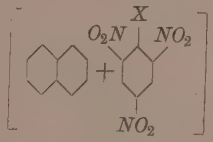
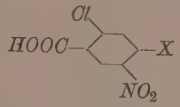
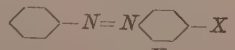
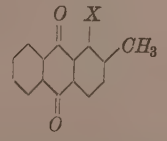
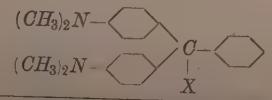
Substanztypus	*OH* *NH₂*	*OH* *CH₃*	*OH* *Cl*	*NH₂* *CH₃*	*NH₂* *Cl*	*CH₃* *Cl*	*CH₃* *Br*	*Cl* *Br*
	Eut.	—	Eut.	Eut.	Eut.	Eut.	Eut.	M.K. 4
	—	—	M.K. 5	—	—	Verb.	—	—
	—	—	—	M.K. 5 oder 4	M.K. 5 oder 4	M.K. 1	—	—
	—	—	M.K. 1	—	—	—	—	—
	Eut.	—	Eut.	—	Eut.	Eut.	—	—
	Verb.	M.K. 4	M.K. 4	Eut.	M.K. 4	M.K. 4	—	—
	—	—	—	—	Eut.	—	—	—
	Verb.	Verb.	(Verb.)	M.K. 3	M K. 5	M.K. 3	—	—
	M.K. 1 bzw. M.K. 1 oder 4	—	—	—	—	—	—	—
Mischkristalle bilden:	1 von 5	1 von 2	2 von 6	0 von 4	0 von 2	0 von 6		

Tabelle 10 (6. Gruppe).

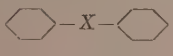
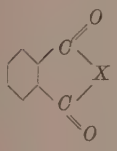
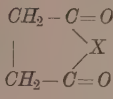
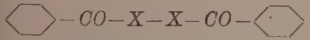
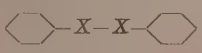
Substanztypus	$-O-$ $-NH-$	$-O-$ $-CH_2-$	$-NH-$ $-CH_2-$	
	Eut. oder M.K. 5?	Eut. oder M.K. 5?	Eut. oder M.K. 5?	—
	Eut.	—	—	—
	Eut.	—	—	—
	$O-O-$ $-NH-NH-$	$-O-O-$ $-CH_2-CH_2-$	$-NH-NH-$ $-CH_2-CH_2-$	$-S-S-$ $-CH_2-CH_2$
	Eut.?	Eut.	Eut.	—
	—	—	(M.K. 3)[1]	Eut.

Tabelle 11 (5. Gruppe).

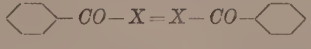
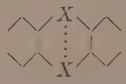
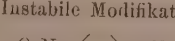
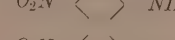
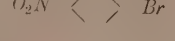
Substanztypus		$-N=N-$ $-CH=CH-$
	cis[2]	Eut.
	trans[2]	Eut.

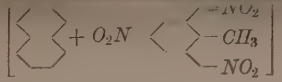
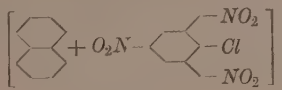
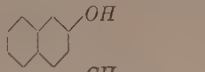
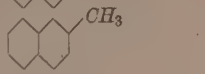
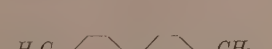
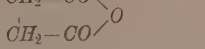
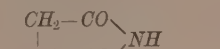
Tabelle 12 (Gruppen $-X \sim X$).

Substanztypus	$-CH=CH-$ $-CH_2-CH_2-$
	M.K. 1
	Eut.
	Eut.

[1]) Literaturangabe. Pascal und Normand, Bl. Soc. chim. France (4) **13**, 151. 1913. [2]) Bezieht sich auf die $-CH=CH-$-Verbindung.

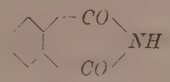
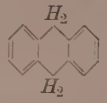
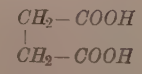
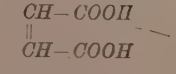
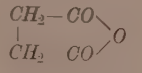
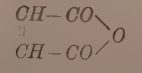
Tabelle 13. Kristallographische Daten[1]).

Substanz	Mol-Volumen	Kristallklasse	Topische Parameter bzw. Achsenabschnitte und Winkel	
	93·98	Monoklin prism.	$a:b:c = 1{\cdot}3419:1:0{\cdot}6930$	$\beta = 106°\,52'$
Instabile Modifikation	92·59	„	$a:b:c = 1{\cdot}3836:1:0{\cdot}3398$	$\beta = 106°\,55'$
	96·03	„	$a:b:c = 2{\cdot}5198:1:1{\cdot}4215$	$\beta = 126°\,11'$
	—	Rhombisch bipyram.	$a:b:c = 0{\cdot}9111:1:1{\cdot}0971$	
	103·62	Monoklin prism.	$a:b:c = 1{\cdot}9577:1:1{\cdot}1203$	$\beta = 97°\,11'$
	103·65	„	$a:b:c = 1{\cdot}9336:1:?$	$\beta = 97°\,57'$ [2])
	129·31	Rhomb. pyram.	$a:b:c = 0{\cdot}9691:1:1{\cdot}0145$ $\chi = 4{\cdot}928,\quad \psi = 5{\cdot}085,\quad \omega = 5{\cdot}159$	
	137·27	Rhombisch[3]) Monoklin prism. pseudorhomb.[4])	$\chi = 4{\cdot}004,\quad \psi = 6{\cdot}465,\quad \omega = 5{\cdot}303$ $a:b:c = 1{\cdot}6405:1:0{\cdot}6194$	$\beta = 89°\,29'$
	137·74	Monoklin prism.	$a:b:c = 1{\cdot}8334:1:0{\cdot}8116$	$\beta = 102°\,51'$
	233·4	„	$a:b:c = 2{\cdot}3582:1:4{\cdot}1846$	$\beta = 90°\,48'$
	—	—	—	

	—	Triklin pinak.	$a:b:c = 0{\cdot}4981:1:0{\cdot}4839$	$\alpha = 99°16'$, $\beta = 94°35'$, $\gamma = 85°35'$
	—	„	$a:b:c = 0{\cdot}4940:1:0{\cdot}4455$	$\alpha = 100°59'$, $\beta = 93°54'$, $\gamma = 85°28'$
	—	Monoklin prism.	$a:b:c = 1{\cdot}3662:1:2{\cdot}0300$	$\beta = 119°48'$
	—	Monoklin	$a:b:c = 1{\cdot}3040:1:?$	
	148·8	Rhomb. bipyram.	$\chi = 3{\cdot}074$, $\psi = 3{\cdot}593$, $\omega = 14{\cdot}442$	
	147·1	Triklin asymm.	$\chi = 7{\cdot}404$, $\psi = 5{\cdot}581$, $\omega = 4{\cdot}166$,	$\alpha = 119°54'$, $\beta = 93°14'$, $\gamma = 99°34'$
	165·3	Monoklin prism.	$\chi = 6{\cdot}834$, $\psi = 5{\cdot}830$, $\omega = 4{\cdot}161$,	$\beta = 94°20'$
	154·9	„	$\chi = 6{\cdot}651$, $\psi = 5{\cdot}749$, $\omega = 4{\cdot}069$,	$\beta = 96°48'$
	66·54	Rhomb. bipyram.	$\chi = 3{\cdot}7106$, $\psi = 6{\cdot}2416$, $\omega = 2{\cdot}8730$ [5]	
	71·42	„	$\chi = 3{\cdot}1927$, $\psi = 4{\cdot}0475$, $\omega = 5{\cdot}5269$ [5]	
	96·9	Rhomb. bisphen.?	$a:b:c = 0{\cdot}5549:1:0{\cdot}4173$	

[1]) Daten aus GROTH, Chem. Kryst. [2]) Nach G. FELS, Z. Krist. **32**, 375. 1900. Nach H. STEINMETZ, Z. Krist. **54**, 476. 1915, ist die Substanz triklin. [3]) FRIEDLÄNDER, Z. Krist. **3**, 169. 1879. [4]) E. ARTINI, Atti Linc. (5) **24**, 274. 1915. [5]) A. STEFL, Z. Krist. **54**, 343. 1914.

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Substanz	Mol-Volumen	Kristallklasse	Topische Parameter bzw. Achsenabschnitte und Winkel
	—	Monoklin prism.	$a:b:c = 1{\cdot}4913:1:0{\cdot}4967$ $\beta = 91°19'$
	143·4	„	$a:b:c = 1{\cdot}4220:1:1{\cdot}8781$ $\beta = 124°24'$
	200·5	„	$a:b:c = 1{\cdot}2490:1:1{\cdot}7644$ $\beta = 113°41'$
	74·8	„	$\chi = 3{\cdot}413$, $\psi = 5{\cdot}940$, $\omega = 5{\cdot}097$, $\beta = 133°37'$ [1]
	—	„	$\chi = 3{\cdot}977$, $\psi = 5{\cdot}384$, $\omega = 3{\cdot}783$, $\beta = 117°\ 7'$
	66·54	Rhomb. bipyram.	$\chi = 3{\cdot}711$, $\psi = 6{\cdot}242$, $\omega = 2{\cdot}873$ [1]
	64·5	„	$\chi = 3{\cdot}814$, $\psi = 5{\cdot}952$, $\omega = 2{\cdot}854$

[1]) A. Stefl, Z. Krist. 54, 343. 1914.

Tabelle 14.

Sich vertretende Gruppen			Zahl der untersuchten Fälle	Fälle von M.K.-Bildung
OH	und	NH_2	11	2
OH	„	CH_3	2	1
OH	„	Cl	7	4
NH_2	„	CH_3	4	2
NH_2	„	Cl	6	3
CH_3	„	Cl	6	3
CH_3	„	Br	2	1
F	„	Cl	2	1
F	„	Br	2	1
F	„	J	1	1
Cl	„	Br	10	10
Cl	„	J	4	4
$-O-$	„	$NH-$	5	1
$-O-$	„	$-CH_2-$	3	1
$-NH-$	„	$-CH_2-$	5	3
$-S-$	„	$-CH_2-$	1	0
$-N=$	„	$-CH=$	5	3

a) Die durch den Hydridverschiebungssatz zusammengefassten Atome und Pseudoatome der 7. Gruppe des periodischen Systems vermögen sich in nichtpolarer Bindung in allen Kombinationen isomorph zu vertreten, vorausgesetzt, dass Ähnlichkeit der kristallographischen Verhältnisse besteht, was häufig der Fall ist. Besonders gering ist die Zahl der Fälle von Vertretbarkeit von OH und NH_2; bei allen anderen Kombinationen tritt Mischkristallbildung in 50% oder mehr der untersuchten Fälle auf.

b) Bei den Atomen und Pseudoatomen der 6. Gruppe des periodischen Systems ist isomorphe Vertretbarkeit nur in bestimmten Fällen bekannt, nämlich bei Stoffen $\langle\ \rangle X-X' \langle\ \rangle$, wo X und X' die Gruppen $-O-$, $-NH-$, $-CH_2-$ bedeuten[1]).

c) Bei den Atomen und Pseudoatomen der 5. Gruppe, $-N=$ und $-CH=$ ist ebenfalls in einigen Fällen isomorphe Vertretbarkeit bekannt.

d) Bei Gruppen $-X \sim X'-$ (vgl. S. 175 oben), wobei $\sim$ eine 1- bis 3fache Bindung, X und X' 1- bis 3wertige Atome bzw. Pseudoatome bedeuten, wurde in vielen Fällen isomorphe Vertretbarkeit nachgewiesen[1]).

e) Die Gründe für die unter a angeführte Beobachtung, dass in gewissen Fällen bei Substitution von Atomen und Pseudoatomen des Hydridverschiebungssatzes isomorphe Verbindungen entstehen, in anderen Fällen nicht, konnten noch nicht gefunden werden. Beachtenswert sind die Beispiele

[1]) F. Garelli und F. Calzolani, Gazz. **29**, II, 258. 1899. P. Pascal und L. Normand, Bl. Soc. chim. (4) **13**, 151. 1913.

die entsprechend ihrer geringen kristallographischen Ähnlichkeit untereinander eine Verbindung bilden, während die Molekülverbindungen dieser beiden Stoffe mit Naphthalin kristallographisch sehr ähnlich sind und Mischkristalle bilden. Interessant sind ferner Bernsteinsäure und Maleinsäure bzw. Fumarsäure und ihre Derivate; die Säuren bilden Eutektika, die Ester, Amide, Anhydride M.K.

f) Aus der Literatur ist noch eine geringe Anzahl von Beispielen isomorpher Substanzpaare bekannt, die sich nicht unter die Fälle a bis d einreihen lassen. Sie dürften den „anomalen Mischkristallen“ [1]) von anorganischen Verbindungen an die Seite zu stellen sein.

Zusammenfassung.

1. An 44 Paaren organischer Substanzen wird geprüft, ob die folgenden durch den Hydridverschiebungssatz zusammengehörigen Gruppen sich isomorph vertreten können:

$-OH$, $-NH_2$, $-CH_3$, $-Cl$, $-Br$
$-O-$, $-NH-$, $-CH_2-$, $-S-$
$-N=$, $-CH=$
$-CH=CH-$, $-CH_2-CH_2-$.

In einer Anzahl von Fällen konnte die isomorphe Vertretbarkeit durch Mischkristallbildung aus dem Schmelzfluss nachgewiesen werden, wobei drei verschiedene Methoden zur Anwendung kamen. Bei einer Anzahl von Beispielen blieb die Mischkristallbildung jedoch aus unbekannten Gründen aus.

2. Das in der Literatur vorhandene Material wurde vom Standpunkt des Hydridverschiebungssates und der daraus abgeleiteten Systematik organischer Verbindungen neu geordnet und gemeinsam mit dem unter 1. erwähnten neuen Ergebnissen diskutiert.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg in den Jahren 1925 bis 1927 ausgeführt.

---

[1]) Vgl. A. Johnson, N. Jb. Min. **2**, 93. 1903. H. G. Grimm, Beitr. „Atomchemie“ im Handbuch der Physik, XXIV, 582, Berlin 1927.

Über die Absorptionsspektren von Schwefelverbindungen. I.

Von

L. Lorenz und R. Samuel.

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 31.)

Die Absorptionsspektren einiger Verbindungen des vier- und sechswertigen Schwefels werden gemessen und einige Überlegungen über die Konstitution der Moleküle aus den Resultaten angestellt.

Im folgenden geben wir die Resultate einiger Messungen wieder, die wir an den Absorptionsspektren von Verbindungen des vier- und sechswertigen Schwefels vorgenommen haben. Zur Aufnahme der Spektren stand die gleiche, durch die Einführung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums als Lichtquelle vereinfachte Apparatur zur Verfügung, die der eine von uns kürzlich zu der Aufnahme von Spektren komplexer Salze benutzt hat[1]), so dass wir auf experimentelle Einzelheiten hier verzichten können. Die Präparate wurden teils selbst hergestellt, teils aus dem Handel bezogen und stets in üblicher Weise sorgsam gereinigt.

Bisher wurden 16 Substanzen untersucht. Verbindungen des vierwertigen Schwefels: Thionylchlorid $SOCl_2$, Schwefeldichlorid S_2Cl_2, Natriumsulfit Na_2SO_3, Natriumbisulfit $NaHSO_3$, Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$; Verbindungen des sechswertigen Schwefels: Natriumsulfat Na_2SO_4, Natriumbisulfat $NaHSO_4$, Natriummethylsulfat $NaCH_3SO_4$, Dimethylsulfat $(CH_3)_2SO_4$, Sulfurylchlorid SO_2Cl_2, Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$; Salze der Polythionsäuren: $Na_2S_2O_6$, $K_2S_3O_6$, $K_2S_4O_6$, $K_2S_5O_6$; ausserdem Natriumselenit Na_2SeO_3.

In Fig. 1 bis 15 sind die gemessenen Absorptionskurven wiedergegeben, wobei der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen ist. Der Absorptionskoeffizient k ist dabei durch die Gleichung $\frac{I}{I_0} = 10^{-kcd}$ definiert, worin I_0 die auffallende, I die durchgelassene Lichtmenge, c die Konzentration und d die Schichtdicke der Lösung in Zentimeter bedeutet.

Die vorliegende Arbeit stellt nur einen ersten Teil dar, den wir einzeln veröffentlichen müssen, weil der Fortzug des einen von uns

[1]) R. Samuel, Z. Physik 70, 43. 1931.

eine Unterbrechung erzwingt. Ihr Ausbau in spektroskopischer und thermochemischer Hinsicht ist beabsichtigt und teilweise bereits in Angriff genommen. Wir möchten uns in diesem Augenblick im wesentlichen auf die Mitteilung der Resultate beschränken und auf die durch sie angeregten theoretischen Gedanken hier nur kurz und mit äusserster Reserve eingehen.

Wir betrachten zunächst die Verbindungen des vierwertigen Schwefels. Einige der von uns durchgemessenen Stoffe sind bereits früher[1]) untersucht worden und vor einiger Zeit hat sich besonders GETMAN[2]) mit ihnen beschäftigt. Wir erhalten jedoch teils durch Anwendung grösserer Dispersion, teils durch Verfolgung der Kurven zu grösseren Konzentrationen ein Resultat, das von dem früherer Beobachter wesentlich abweicht. Wir können nunmehr, nach Auffindung einiger neuer Banden, feststellen, dass alle von uns untersuchten Verbindungen des vierwertigen Schwefels selektive Absorption besitzen. Ob das damit in Zusammenhang steht, dass der vierwertige Schwefel zwei an der Bindung nicht beteiligte Elektronen besitzt, lassen wir hier dahingestellt; aber jedenfalls werden durch diesen neuen Tatbestand manche in älteren Arbeiten gemachte Annahmen hinfällig.

Für das Natriumbisulfit $NaHSO_3$ findet GETMAN bei frischen Lösungen nur kontinuierliche Absorption zwischen 250 und 290 mμ. Erst nach einigen Stunden tritt ein selektives Maximum auf, das anfänglich bei $\sim$ 265 mμ liegt und nach einigen Tagen (ursprünglich offenbar schneller, dann langsamer) nach etwa 270 mμ rückt, d. h. in die Lage der von ihm für SO_2 gefundenen Bande. GETMAN arbeitet dabei mit Konzentrationen von 0·05 und 0·025 norm. Wir haben konzentriertere Lösungen von 1·0 und 0·1 norm. untersucht; die erste wurde dabei bis zu einer Schichtdicke von $^1/_{100}$ mm herab verfolgt. So wurden also die gleichen Werte für k einmal mit der konzentrierten und einmal mit der verdünnten Lösung ermittelt, die sich beide in frischem Zustand befanden. Es ergab sich keine Übereinstimmung. Wie Fig. 1 zeigt, fanden wir in beiden Fällen ein Hauptmaximum bei 255 mμ, das in beiden Fällen von einem deutlichen, durch mehrere Aufnahmen gesicherten Nebenmaximum bei 275 mμ begleitet war. Aber die Werte des Absorptionskoeffizienten waren für die beiden

[1]) K. SCHÄFER. Z. Elektrochem. 21. 181. 1915. [2]) F. H. GETMAN, J. physical Chem. 30, 266. 1926, dort auch die ältere Literatur.

Lösungen durchaus verschieden; die Kurve der 1 norm. Lösung war im Verhältnis zu der der $^1/_{10}$ norm. Lösung parallel zu höheren Werten verschoben. So betrug z. B. der Wert von log k für das Hauptmaximum 2·45 bei 1 norm. und 0·4 bei $^1/_{10}$ norm. Lösung.

Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich das Gleichgewicht also immer mehr auf die Seite der Form des Natriumbisulfits, deren selektive Absorptionsmaxima bei diesen Wellenlängen liegen. Man kann annehmen, dass Bindungsunterschiede der Bindung *S—O—H* den Unterschied der beiden Formen bedingen. Die *—OH*-Bindung wird in konzentrierterer Lösung noch unpolar sein (wir wollen sie dann *—O—H* schreiben) und wird mit zunehmender Verdünnung immer mehr in den polaren, ionogenen Zustand (wir wollen dann $-O'H^{\cdot}$ schreiben) übergehen; eine andere Erklärung für den Unterschied in den beiden Kurven dürfte kaum möglich sein. Damit kämen wir aber dazu, das nun bei 255 und 275 mμ aufgespaltene Maximum geradezu der *S—O—H*-Bindung zuzuordnen. Das Natriumbisulfit besässe dann selektive Absorption, solange es sich in dem durch die Formel

$$O{=}S\begin{cases} O-H \\ O'Na^{\cdot} \end{cases},$$

angedeuteten Zustand befindet, also in der konzentrierten Lösung; dagegen keine selektive Absorption, wenn die beiden positiven Bestandteile ionogen abdissoziiert sind, das Salz sich also im Zustand

$$O{=}S\begin{cases} O'H^{\cdot} \\ O'Na^{\cdot} \end{cases}$$

befindet und keine *S—O—H*-Bindung mehr vorhanden ist. Dies wird erst in ziemlich verdünnter Lösung merklich eintreten. Das Absorptionsspektrum des Moleküls in diesem Bindungszustand müsste mit

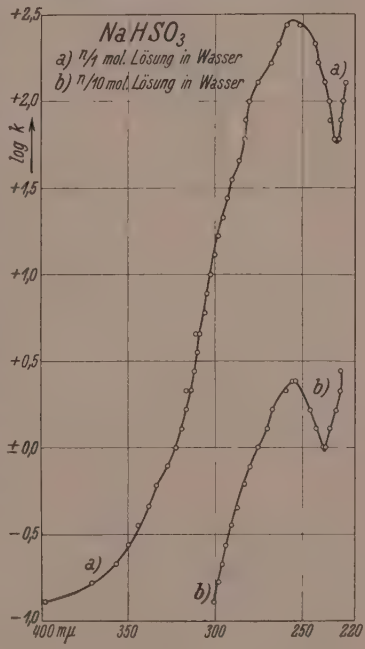


Fig. 1.

dem des Na_2SO_3 (Fig. 2) identisch sein. In 0·1 norm. $NaHSO_3$-Lösung ist noch keine Andeutung eines Maximums bei 300 mμ vorhanden; bei den uns erreichbaren Schichtdicken gelingt also der Nachweis der Identität der Spektren von Na_2SO_3-Lösung und sehr verdünnter $NaHSO_3$-Lösung nicht.

In Fig. 16 haben wir noch einmal die spektrale Lage der Absorptionsmaxima der Verbindungen des vierwertigen Schwefels schematisch wiedergegeben. Diese Übersicht zeigt, dass das Verhalten des $NaHSO_3$ in gewissem Sinne nicht vereinzelt ist. Von den vier Valenzen des zentralen S^{4+} sind bei sämtlichen in Fig. 16 erwähnten Stoffen zwei zu einer Doppelbindung, bei SO_2 jedoch vier zu zwei Doppelbindungen vereinigt. Wir können nicht sagen, ob nicht auch die von GETMAN bei $\sim$ 275 mμ beobachtete Bande sich bei grösserer Dispersion — ebenso wie die anderen — in ein Haupt- und ein Nebenmaximum aufspalten wird. Die übrigen Stoffe unterscheiden sich dadurch, dass die anderen Valenzen entweder das *Cl*-Atom bzw. die *OH*-Gruppe binden, bzw. das *S*-Atom der SO_2'-Gruppe, d. h. unpolar verlaufen, oder aber das Sauerstoffion $-O'$, das ein überzähliges Elektron vom *Na* übernommen hat. Sehen wir nun von dem durch zwei Doppelbindungen ausgezeichneten und noch nicht neu gemessenem SO_2 ab, so können wir sagen: Wir finden eine Doppelbande mit etwas geänderter spektraler Lage überall dort, wo wenigstens eine der beiden Einfachbindungen rein unpolar verläuft. Sie liegt am weitesten im Ultravioletten, wenn die *OH*-Gruppe gebunden wird, rückt etwas mehr zum Roten bei *Cl* und ist sehr stark in dieser Richtung verschoben, wenn die noch bedeutend schwerere SO_2'-Gruppe ge-

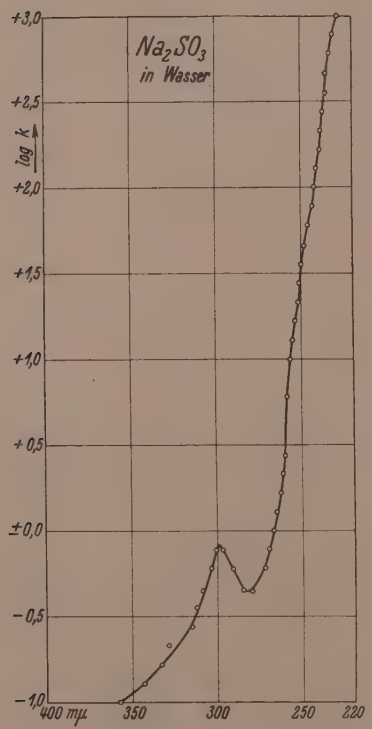


Fig. 2.

bunden wird. Auch die Belastung der Doppelbindung mit S anstatt mit O bewirkt natürlich eine leichte Verschiebung in dieser Richtung (siehe unten). Trotz des für die Richtigkeit dieser Überlegung sprechenden Resultats beim $NaHSO_3$ möchten wir aber betonen, dass wir in dieser Beschreibung noch keine Begründung sehen und diese Doppelbande nicht endgültig dieser Bindung zuordnen wollen. Dass aber auch in diesem Falle die Lage der Doppelbande von den anderen Bestandteilen des Moleküls nicht völlig unabhängig sein kann, versteht sich von selbst und wird schon durch das Spektrum des S_2Cl_2 gezeigt. Die Ähnlichkeit aller dieser Spektren wird noch durch die ziemlich weitgehende Übereinstimmung der k-Werte deutlicher gemacht.

Über den Bau mancher der hier genannten Moleküle bestehen in der Literatur verschiedene Meinungen. So ist z. B. die Konstitution des Moleküls des Schwefeldichlorids S_2Cl_2 noch nicht eindeutig geklärt. Wie soeben erwähnt, zeigen die Spektren von $SOCl_2$ (Fig. 3) und S_2Cl_2 (Fig. 4) die gleiche Struktur, und ein Vergleich der Kurven zeigt eine überraschend grosse Übereinstimmung. Wir glauben daher für beide Moleküle die gleiche Struktur annehmen zu können. Das zweite S-Atom des Dichlorids besitzt nicht die gleiche Funktion des zentralen S^{4+}-Atoms, sondern vielmehr die des O^{2-} im Thionylchlorid. Zu dieser Auffassung scheinen auch die inzwischen erfolgten Messungen des Raman-Effekts durch Matossi und Aderhold[1]) zu führen, und wir gelangen daher zu den beiden Formeln

$$O{=}S\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad S{=}S\begin{matrix}Cl\\Cl.\end{matrix}$$

Für das Hydrosulfit $Na_2S_2O_4$ (Fig. 5, $a{-}a{-}a$) möchten wir auf Grund der Ähnlichkeit der Spektren gleichfalls vierwertigen Schwefel annehmen. Damit gelangen wir zu der Formel

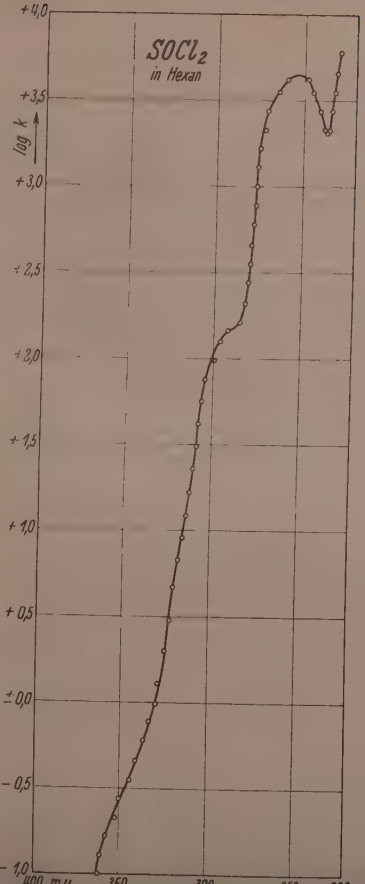
$$O\cdot\cdot S\begin{matrix}O'Na^{\cdot}\\SO_2'Na^{\cdot},\end{matrix}$$

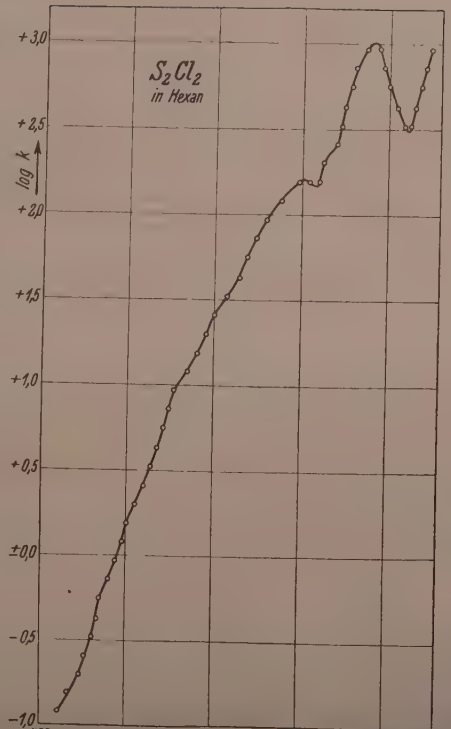
oder, da beide S-Atome bzw. SO_2-Gruppen gleichberechtigt sein dürften, zu der alten Formel

$$O{=}S{-}O'Na^{\cdot}$$

$$O{=}S{-}O'Na^{\cdot}.$$

[1]) F. Matossi und H. Aderhold, Z. Physik 68, 683. 1931.


$SOCl_2$
in Hexan
log k
+4,0
+3,5
+3,0
+2,5
+2,0
+1,5
+1,0
+0,5
±0,0
−0,5
−1,0
400 mμ
350
300
250
220


S_2Cl_2
in Hexan
log k
+3,0
+2,5
+2,0
+1,5
+1,0
+0,5
±0,0
−0,5
−1,0
450 mμ
400
350
300
250
220

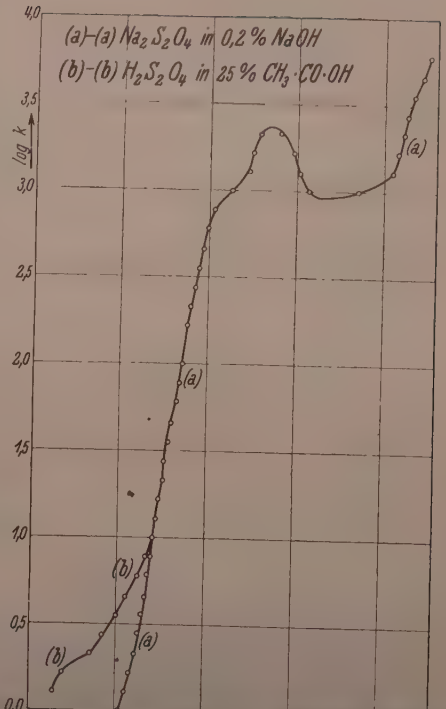
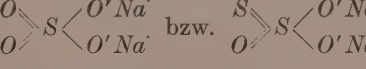

(a)–(a) $Na_2S_2O_4$ in 0,2 % NaOH
(b)–(b) $H_2S_2O_4$ in 25 % $CH_3 \cdot CO \cdot OH$
log k
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
(a)
(a)
(b)
(b)
(a)
450 mμ
400
350
300
250
220

Fig. 3

Es gelang uns nicht, das Spektrum der freien Säure weiter als angegeben (Fig. 5, *b*—*b*) zu verfolgen, da sich die Lösungen zu rasch zersetzten.

Das Selenit Na_2SeO_3 (Fig. 6) besitzt zwar kein dem Sulfit entsprechendes ausgesprochenes selektives Maximum, wohl aber zeigt seine Kurve ein deutliches Abweichen von der kontinuierlichen Absorption, ein verwaschenes Maximum zwischen 320 und 270 mμ, dessen Schwerpunkt wir nicht genauer festlegen können und das erst bei $\sim$ 250 mμ in kontinuierliche Endabsorption übergeht.

In Fig. 17 stellen wir die selektiven Maxima der Verbindungen des sechswertigen Schwefels wieder schematisch zusammen. Die selektive Absorption der Moleküle mit S^{6+} ist bei weitem weniger ausgeprägt. Wo sie überhaupt auftritt, führt sie zu sehr geringen Werten von $\log k$. Bei Na_2SO_4 ist sie überhaupt nicht vorhanden (vgl. Fig. 7), sondern selbst eine Schichtdicke von 10 cm einer bei 40° übersättigten Lösung führt nur zu der kontinuierlichen Endabsorption. Dieses Verhalten mag damit im Zusammenhang stehen, dass sämtliche Elektronen des *S*-Atoms an der Bindung beteiligt sind bzw. — was eine andere Formulierung des gleichen Sachverhalts ist —, dass die mittlere Ionisierungsspannung von 29 Volt bei S^{4+} auf 45 Volt bei S^{6+} anwächst[1]). Ebenso finden wir lediglich Endabsorption beim Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ (Fig. 8), die gegenüber der des Na_2SO_4 etwas gegen Rot verschoben ist. Das würde gut mit der noch immer etwas umstrittenen Annahme übereinstimmen, die beiden Verbindungen gleiche Konstitution zuteilt,



Der dagegen gelegentlich angeführte Grund, es müssten dann noch andere Glieder der Reihe Me_2SO_4, $Me_2S_2O_3$, ... Me_2S_5 bekannt sein, scheint uns nicht stichhaltig. Die Polysulfide sind kaum als echte Valenzverbindungen anzusehen, und ob noch mehr als ein *O*-Atom durch Schwefel ersetzt werden kann, ist dann eine Frage der zur Verfügung stehenden Energie und hängt im Sinne unserer oben erwähnten Arbeit[1]) von der Konkurrenz der zur Verfügung stehenden Gesamtelektronenaffinität mit der — recht hohen — mittleren Ionisierungsspannung des sechswertigen Schwefels ab. Diese Konstitution

[1]) R. Samuel und L. Lorenz, Z. Physik **59**, 53. 1929. Für S^{6+} neuer Wert nach Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. II, S. 567.

wird auch deshalb durch das Absorptionsspektrum nahegelegt, weil man dann wieder in gewisser Parallelität zu den vorher betrachteten Verbindungen des S^{4+} den Befund so beschreiben kann: Selektive

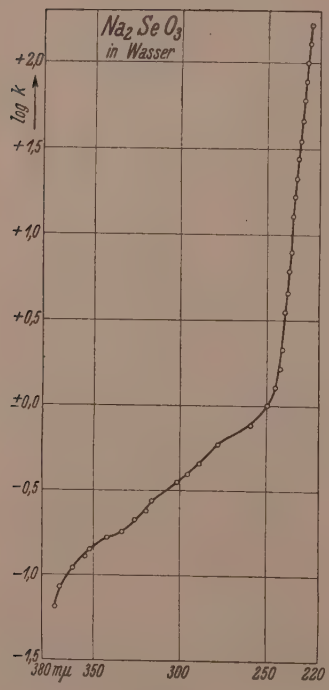


Fig. 6.

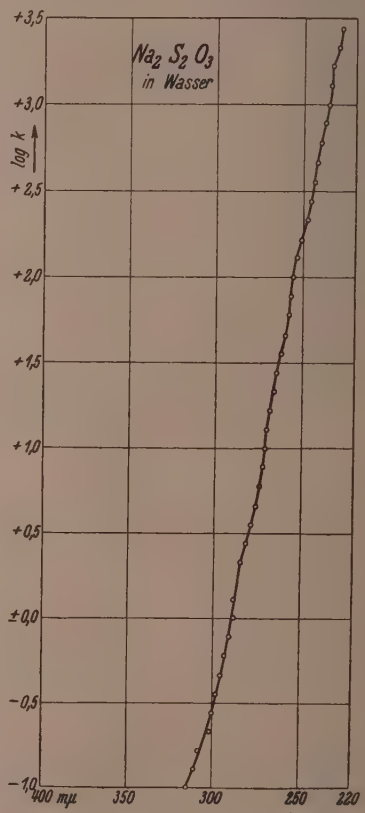


Fig. 8.

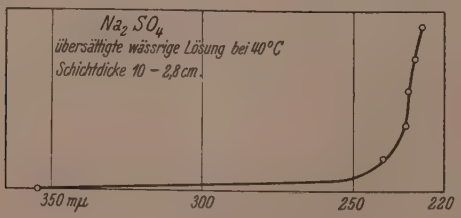


Fig. 7.

Absorption weisen von den untersuchten Stoffen mit S^{6+} als Zentralatom alle die auf, bei denen ausser den beiden Doppelbindungen wenigstens eine der Einfachbindungen zur unpolaren Bindung führt. Sobald beide Einfachbindungen zum $-O'$-Ion führen, verschwindet die selektive Absorption. In Übereinstimmung damit zeigt Natriumdithionat, $Na_2S_2O_6$, keine Absorption in dem von uns untersuchten Gebiet. In formaler Analogie zu den beiden Verbindungen Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_4$ (vgl. oben) wird man daher $Na_2S_2O_6$ wie ein Na_2SO_4 formulieren, bei dem ein $-O$ durch $-SO_3'$ ersetzt ist:

$$Na^{\cdot}O'-S^{=O}_{=O}$$

$$Na^{\cdot}O'-S^{=O}_{=O}.$$

Die meisten dieser Stoffe, bei denen eine Einfachbindung unpolar ist, zeigen wieder Doppelbanden, wenn sie auch dort, wo sie sich dem kontinuierlichen Anstieg überlagern, wie z. B. beim SO_2Cl_2 (Fig. 9) nur wenig ausgeprägt sind[1]). Die Bande des $Na.CH_3.SO_4$ (Fig. 10) ist stark verwaschen; doch wird man annehmen dürfen, dass in ihr die Bande des $(CH_3)_2SO_4$ (Fig. 11) in dem verwaschenen Absorptionsstreifen mit nicht sehr grosser Änderung der spektralen Lage enthalten ist. Die eine der beiden Banden des $NaHSO_4$ (Fig. 12) (bei 250 mμ) liegt in unmittelbarer Nachbarschaft von der des $NaHSO_3$, die man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der S—O—H-Bindung zuordnen konnte. Es wäre sehr verlockend, daraufhin an eine weitere Zuordnung von einigermassen konstanten Wellenlängen zu den einzelnen in den Molekülen enthaltenen Atomen und Atomgruppen zu denken; doch möchten wir jedenfalls in diesem Augenblick davon absehen.

Manches spricht aber doch dafür, dass die einzelnen Bestandteile der Moleküle durch besondere Banden im Absorptionsspektrum repräsentiert werden, und das deutet — wenn auch eine gewisse Beeinflussung durch die anderen Substituenten selbstverständlich und auch feststellbar ist — eine erhebliche Unabhängigkeit der einzelnen Bindungen voneinander an. Andererseits zeigt z. B. der Fall des $NaHSO_3$ recht deutlich, dass hier das H-Atom an ein bestimmtes O-Atom

[1]) Die k-Werte des Kurvenzuges II sind berechnet mit der Dichte 1·67. Die Diskrepanz zwischen den Kurven I und II kann durch eine Ungenauigkeit des Dichtewertes, wie auch durch die allgemeinen Schwierigkeiten des Arbeitens mit SO_2Cl_2 in Substanz bedingt sein; ein Einfluss des Lösungsmittels (Hexan) ist kaum anzunehmen.

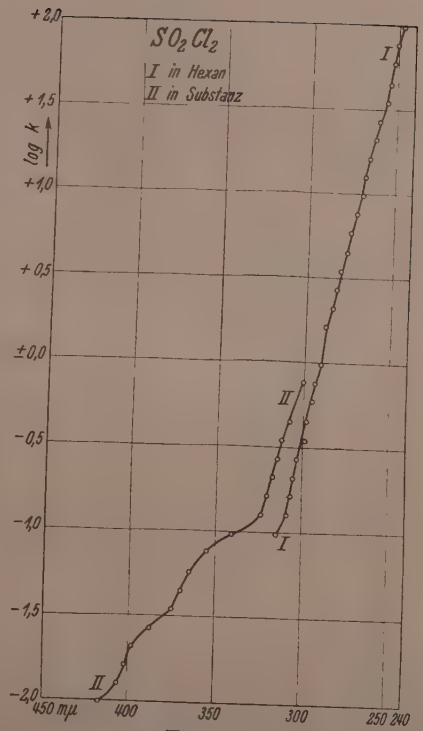


Fig. 9.

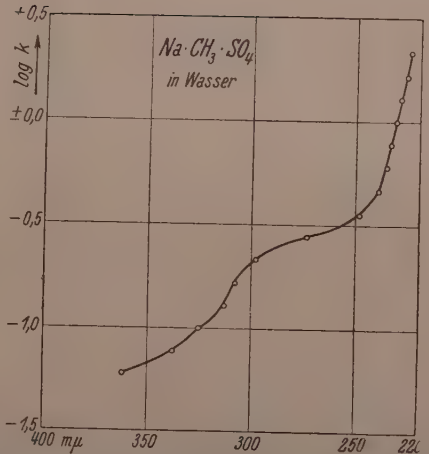


Fig. 10.

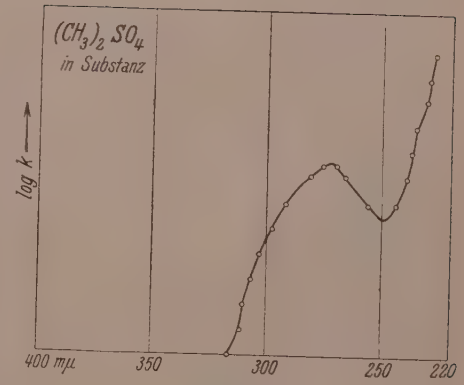


Fig. 11.

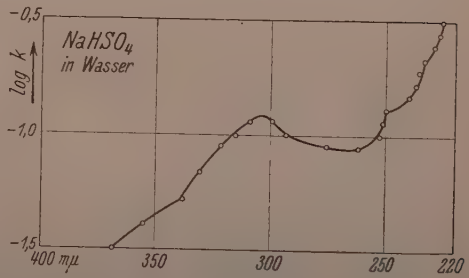


Fig. 12.

gebunden ist. Das führte uns dazu, die älteren Valenzformeln und nicht die heute vielfach angewandte Schreibweise der koordinativen Bindung zu benutzen. Man kann natürlich das Na_2SO_3 auch in dieser Form schreiben: $[SO_3]''Na_2^{\cdot}$, und dagegen ist nichts einzuwenden, wenn dadurch nur die triviale Tatsache ausgedrückt werden soll, dass die Na-Ionen zu keinem bestimmten Atom des Moleküls mehr in besonderer Beziehung stehen, nachdem sie als

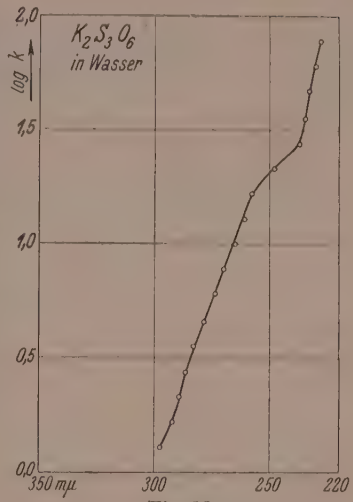


Fig. 13.

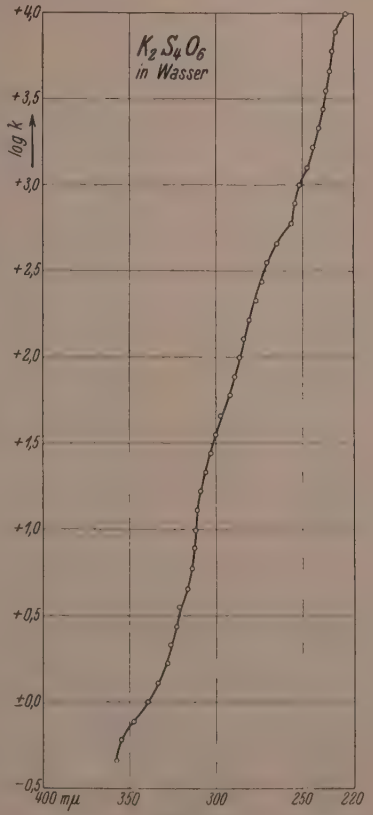


Fig. 14.

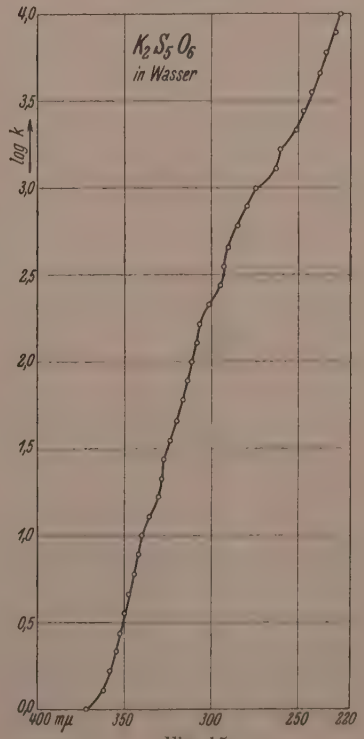


Fig. 15.

Ionen abdissoziiert und vom Anion räumlich getrennt sind. Diese Tatsache kann aber auch innerhalb der Valenzformel, z. B. in der hier angewandten Schreibweise, zum Ausdruck gebracht werden. Dagegen scheint es uns unzulässig, den Begriff der koordinativen Bindung zusammen mit der Schreibweise auf derartige Moleküle auszudehnen zu wollen. Von dem *H*-Atom des $NaHSO_3$ wird man nicht sagen können, dass es nicht an ein bestimmtes *O*-Atom gebunden sei, und für die anderen Bindungen gilt Ähnliches.

Auf die Frage, ob bei den Polythionaten (Fig. 13, 14, 15) aus der

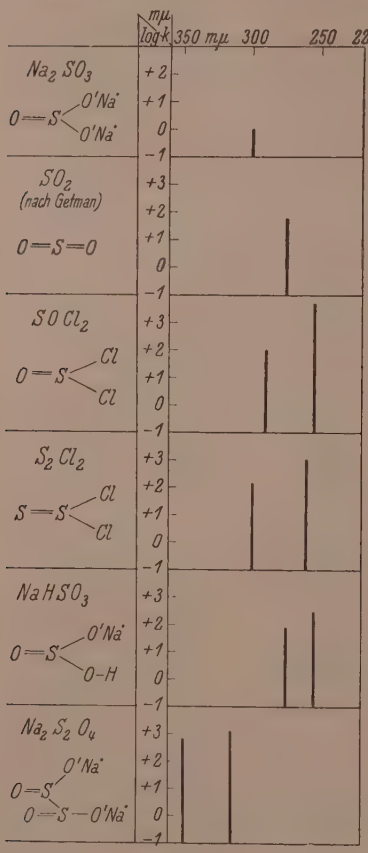


Fig. 15.

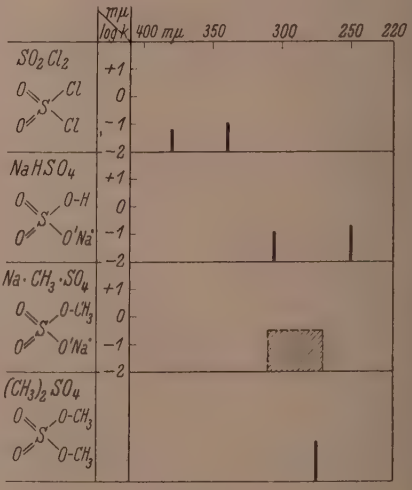


Fig. 16.

mehr oder minder deutlichen Struktur der Absorptionsspektren, die sich der kontinuierlichen Endabsorption überlagert, ähnliche Schlüsse gezogen werden können, wollen wir hier nicht eingehen. Die fast konstante Rotverschiebung der kontinuierlichen Absorption ist jedenfalls eine Stütze für die Annahme, dass das Aufbauprinzip der Po-

lythionsäuren das gleiche ist. Dass $Na_2S_2O_6$ (vgl. oben) keine Absorption zeigt, steht im Einklang mit der kaum bestrittenen Annahme, nach der die Dithionsäure nicht das Anfangsglied der Polythionsäureruhe bildet.

Die Messungen wurden im Sommer 1930 ausgeführt. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir auch in dieser Arbeit für ihre vielfache Unterstützung herzlichst zu danken.

Breslau, Chem. Institut d. Universität, Physikal.-chem. Abt.
Aligarh, Dept. of Physics, Muslim-Univ.
Mai 1931.

Die elektrischen Momente des Hydrobenzoins und Isohydrobenzoins.

Von

O. Hassel und E. Næshagen.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 31.)

Das elektrische Moment des Hydrobenzoins wurde bei 60° und bei 18° C zu $2{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. bestimmt, das Moment des Isohydrobenzoins zu $2{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Auf die Möglichkeit durch einen Vergleich der elektrischen Momente von Mesoform bzw. optisch aktiver Form (oder Racemat) Schlüsse bezüglich der Freien Drehbarkeit der mittleren $C-C$-Bindung zu ziehen ist wohl zuerst von dem einen von uns in einem Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft Mai 1930 hingewiesen worden[1]). Es wurde damals eine Messung der Momente der beiden stereoisomeren Hydrobenzoine mitgeteilt, welche einer Arbeit mit A. E. Eide[2]) entnommen war und zu fast identischen Werten geführt hatte (Hydrobenzoin 2·33, Isohydrobenzoin 2·39). In der Diskussion teilte Herr Dr. A. Weissberger mit, dass er gemeinsam mit R. Sängewald ebenfalls gefunden hätte, dass die Momente wenig verschieden sind, dass aber die entsprechenden Stilbendichloride sehr verschiedene Momente haben[3]). Später haben Messungen von K. L. Wolf[4]) an den Weinsäurediäthylestern und von O. Hassel und E. Næshagen[5]) an den Dichlorbernsteinsäuredimethylestern gezeigt, dass Verschiedenheit der Momente von Mesoform und Racemform die Regel ist, und die vor kurzem veröffentlichten Messungen von Weissberger und Sängewald[6]) ergeben schliesslich auch beim Isohydrobenzoin und Hydrobenzoin einen die Fehlergrenzen der Methode wohl sicher übersteigenden Unterschied ihrer elektrischen Momente (2·06 bzw. $2{\cdot}67 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.).

---

[1]) O. Hassel, Z. Elektrochem. **36**, 735. 1930. [2]) Aage E. Eide und O. Hassel, Tidskr. Kemi Bergvaesen, Nr. 8, 1930. [3]) A. Weissberger und R. Sängewald, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 133. 1930. [4]) K. L. Wolf, Trans. Farad. Soc. **26**, 315. 1930. [5]) O. Hassel und E. Næshagen, Tidskr. Kemi Bergvaesen, Nr. 11, 1930; Chem. Ztrblt. **1931**, I, 893. [6]) A. Weissberger und R. Sängewald, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 399. 1931.

Die Messung dieser beiden, ziemlich schwer löslichen Substanzen bietet in der Tat erhebliche Schwierigkeiten, die beiden soeben erwähnten Autoren haben die Messgenauigkeit durch Erhöhung der Anzahl der Einzelmessungen sowie durch Arbeiten mit übersättigten Lösungen zu verbessern gesucht. Da die Anzahl der gemessenen Punkte in der Arbeit von EIDE und HASSEL wegen Mangel an Substanz etwas gering war, und es uns interessant erschien zu untersuchen ob die betreffende Diskrepanz zwischen diesen Messungen und den Messungen von WEISSBERGER und SÄNGEWALD auf der verschiedenen Messtemperatur (60° und 25° C) beruht, haben wir die Messungen wiederholt, und zwar sowohl bei 60° wie bei 18°. Herr Dr. WEISSBERGER war so freundlich uns die nötigen Substanzmengen zur Verfügung zu stellen, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Als Flüssigkeitskondensator diente ein neugebauter Zylinderkondensator von der Art des in einer früheren Mitteilung über Temperaturabhängigkeit elektrischer Momente beschriebenem aber von etwas grösserer Kapazität[1]). Die Kapazität war zwischen 18° und 60° C merkbar temperaturabhängig, indem die Änderung der DK. pro Skalenteil des Messkondensators bei 18° 0·000882 bei 60° dagegen 0·000871 betrug. Die Lösungen wurden bei 60° im Thermostaten bereitet, die etwa 75 cm³ fassenden Kölbchen waren auch bei dieser Temperatur geeicht worden. Die Arbeitsweise war übrigens wie wir sie früher beschrieben haben, es zeigte sich, dass die Δn-Werte (Differenz des Brechungsexponenten Lösung—Lösungsmittel) innerhalb des in Frage kommenden Temperaturgebietes sich nicht merkbar änderte. Bei den kleineren Konzentrationen gelang es uns die bei 60° bereiteten Lösungen im Kondensator auf 18° abzukühlen ohne dass Kristallisation eintrat. Zur Ermittlung der Molarität dieser Lösungen bei 18° haben wir mit der Ausdehnung des reinen Benzols gerechnet was ohne Bedenken geschehen kann. Die P_{A+O}-Werte sind wie früher aus der Formel:

$$P_{A+O} = \frac{c}{1000}\,(p - p' - \Delta p_E)$$

berechnet, deren Anwendung bei den in Frage kommenden Konzentrationen besonders gerechtfertigt erscheint. Die verwendeten ε-Werte des Benzols sind 2·241 (18°) und 2·162 (60°).

[1]) O. HASSEL und E. NÆSHAGEN, Z. physikal. Ch. (B) 8, 357. 1930.

Aus den zwölf vermessenen Punkten für Hydrobenzoin bei 60° (Tabelle 1) haben wir mittels der Methode der kleinsten Quadrate eine Extrapolation des P_{A+O}-Wertes für $c=0$ durchgeführt (Fig. 1). Gegen diese Methode der Ermittlung von P_{A+O} kann unseres Erachtens nur der Einwand erhoben werden, dass die bei kleineren Konzentrationen ermittelten (weniger genauen) Werte vielleicht etwas zu stark ins Gewicht fallen. Ein in Betracht kommender Fehler kann aber, wie die Fig. 1 zeigt, dadurch nicht entstehen. Bei 18° sind die Messungen nicht so zahlreich (Tabelle 2), aber die wiederum mittels der Methode der kleinsten Quadrate gewonnene Kurve (Fig. 2) scheint uns einen recht vertrauenswerten Verlauf zu zeigen und führt auf dasselbe elektrische Moment (2·33) wie diejenige bei 60° (2·31). Wir meinen bestimmt, dass zwischen unserem Resultat und demjenigen von Weissberger und Sängewald eine Abweichung besteht, welche ausserhalb der Fehlergrenzen unserer hier mitgeteilten Messungen liegt.

Tabelle 1. Hydrobenzoin.

Schmelzpunkt 135° bis 136° C. Messtemperatur 60° C.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
0·01895	0·0118	2·1738	0·28123	0·00016	99·2
0·02507	0·0148	2·1768	0·28174	0·00022	92·9
0·03248	0·0187	2·1807	0·28241	0·00028	90·5
0·03475	0·0205	2·1825	0·28272	0·00030	92·9
0·03475	0·0205	2·1825	0·28272	0·00030	92·9
0·03874	0·0222	2·1842	0·28301	0·00033	90·1
0·04239	0·0261	2·1881	0·28368	0·00037	97·2
0·04979	0·0305	2·1925	0·28443	0·00043	96·6
0·05604	0·0322	2·1942	0·28472	0·00056	88·7
0·06481	0·0357	2·1977	0·28532	0·00048	87·2
0·06485	0·0392	2·2012	0·28591	0·00056	95·0
0·07277	0·0409	2·2029	0·28620	0·00063	87·7

$P^{\infty}_{A+O} = 98·0$. $\mu = 2·31 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

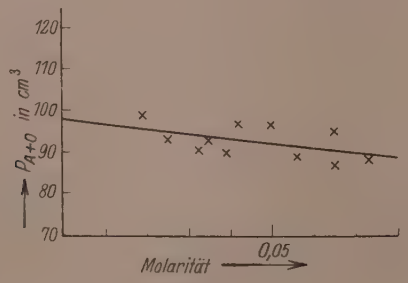


Fig. 1.

Tabelle 2. Hydrobenzoin.

Schmelzpunkt 135° bis 136° C. Messtemperatur 18° C.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
0·01999	0·0141	2·2551	0·2950	0·00016	112·1
0·02645	0·0181	2·2591	0·2956	0·0002	105·9
0·03426	0·0238	2·2648	0·2966	0·0003	107·9
0·04087	0·0269	2·2679	0·2972	0·0003	105·2

$P^{\infty}_{A+O} = 115{\cdot}5$. $\mu = 2{\cdot}33 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

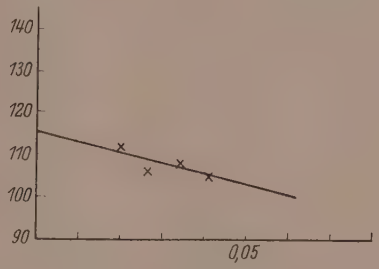


Fig. 2.

Tabelle 3. Isohydrobenzoin.

Schmelzpunkt 119° bis 120° C. Messtemperatur 60° C.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
0·02663	0·0200	2·1820	0·2826	0·0002	120·2
0·03437	0·0261	2·1881	0·2837	0·0002	125·1
0·04216	0·0331	2·1951	0·2849	0·0003	118·9
0·05360	0·0396	2·2016	0·2860	0·0004	119·4
0·06486	0·0483	2·2103	0·2875	0·0006	118·9
0·07402	0·0537	2·2157	0·2884	0·0007	114·8

$P^{\infty}_{A+O} = 130$. $\mu = 2{\cdot}65 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

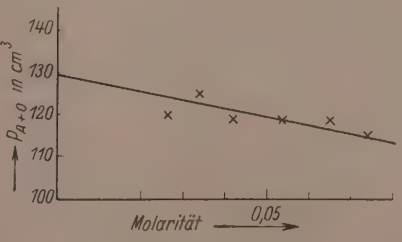


Fig. 3.

Tabelle 4. Isohydrobenzoin. Messtemperatur 18° C.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
0·03625	0·034	2·275	0·2982	0·0002	149·0
0·04448	0·041	2·282	0·2994	0·0004	146·0
0·05654	0·052	2·293	0·3011	0·0004	143·3
0·07809	0·071	2·312	0·3043	0·0007	140·9

$P^{\infty}_{A+O} = 155$. $\mu = 2{\cdot}70 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

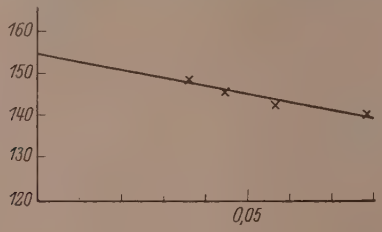


Fig. 4.

Das Ergebnis der Messungen an Isohydrobenzoin[1]) können wir insofern ganz kurz mitteilen, als hier eine volle Übereinstimmung unserer neuen Messungen mit denjenigen von Weissberger und Sängewald vorhanden ist, und wir auch hier keine Änderung des Momentes mit der Temperatur finden konnten. Die Messungen von Eide und Hassel haben einen um etwa 10 % zu hohen Wert ergeben. Dagegen finden wir also für Hydrobenzoin immer noch ein Moment, welches um mehr als 10 % höher ist als das von Weissberger und Sängewald gefundene. Obwohl wir also den Unterschied merklich kleiner finden als diese Forscher, ist das Hauptergebnis immerhin die Bestätigung eines deutlichen Unterschiedes der betreffenden Momente.

[1]) Unsere Ergebnisse bei 60° finden sich in der Tabelle 3 und Fig. 3, diejenigen bei 18° in der Tabelle 4 und Fig. 4.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
Juli 1931.

Über Wirkungsquerschnitte bei Gasreaktionen.

Von

Géza Schay.

(Eingegangen am 1. 8. 31.)

Die Gleichgewichtskonstante einer beiderseitig bimolekular verlaufenden chemischen Reaktion kann einerseits statistisch mit Hilfe der chemischen Konstanten, andererseits aus den gaskinetischen Stosszahlen berechnet werden. Der Vergleich beider Werte liefert eine Beziehung für das Verhältnis der wirksamen Stossquerschnitte bei der Hin- und Rückreaktion: Für alle bekannten Elementarprozesse ergeben sich die beiden Stossquerschnitte nur wenig voneinander verschieden. Ein Zusammenhang mit der Wärmetönung tritt nicht in die Erscheinung.

In letzter Zeit sind durch die Arbeiten über hochverdünnte Flammen von Polanyi, Beutler, Bogdandy, Ootuka und Schay mehrere Fälle bekannt geworden, in denen die Umsetzung reaktionsfähiger Atome oder Moleküle miteinander im Gasraum mit einem Wirkungsquerschnitt erfolgt, der den normalen gastheoretischen um ein Vielfaches übertrifft[1]). Alle solchen Elementarprozesse sind mehr oder weniger stark exotherm, und der übernormale Stossquerschnitt ist gleichbedeutend mit der Trägheitslosigkeit dieser Reaktionen, in dem Sinn, dass ihre Aktivierungswärme gleich Null ist. In der endothermen Richtung verlaufend, müssen dieselben Elementarprozesse eine Aktivierungswärme gleich der negativen Wärmetönung besitzen, was in einem Falle [$Na + HCl$[2])] auch bestätigt werden konnte. Es wurde dabei in der endothermen Richtung etwa der normale gastheoretische Stossquerschnitt als für die Reaktion massgebend gefunden. Auf Grund dieses Sachverhaltes konnte vermutet werden, dass derartige Reaktionen im allgemeinen in der exothermen Richtung mit stark erhöhtem, in der endothermen Richtung aber mit normalem Stossquerschnitt ablaufen dürften[3]).

Mit Hilfe einfacher statistisch-kinetischer Betrachtungen lässt sich nachprüfen, ob diese Vermutung zu Recht bestehen kann. Indem man nämlich die Hin- und Rückreaktion zum Gleichgewicht ver-

[1]) Siehe die seit 1928 in dieser Zeitschrift erschienenen Originalarbeiten und die Zusammenstellung bei G. Schay, Hochverdünnte Flammen, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **21**, Heft 1. [2]) G. Schay, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 291. 1931. [3]) Einen Zusammenhang zwischen Wärmetönung und Wirkungsquerschnitt nehmen auch H. Beutler und E. Rabinowitsch [Z. physikal. Ch. (B) **8**, 231. 1930] an.

einigt, lässt sich dieses einmal statistisch aus den chemischen Konstanten der Reaktionsteilnehmer, das andere Mal — durch Gleichsetzung der beiderseitigen Reaktionsgeschwindigkeiten — bei beiderseitig bimolekularen Reaktionen aus den Stosszahlen und den Aktivierungswärmen nach der ARRHENIUSschen Formel berechnen.

1. Bei einfachen Austauschreaktionen vom Typus:

$$A + BC = AB + C$$

oder:

$$A_2 + B_2 = AB + AB,$$

die hier zunächst in Betracht kommen, ist bei Temperaturen, bei denen die Oszillationsenergie der zweiatomigen Moleküle noch nicht zu berücksichtigen ist, der statistische Ausdruck der Gleichgewichtskonstanten besonders einfach, da die auf die spezifischen Wärmen bezüglichen Glieder herausfallen, und der Wert der Konstanten nur von der Wärmetönung am absoluten Nullpunkt und den chemischen Konstanten abhängt:

$$K = e^{-\frac{Q_0}{RT} + 2{,}3 \cdot \Sigma i}. \tag{1}$$

Für die chemischen Konstanten ist bekanntlich zu setzen:

bei einatomigen Gasen: $i = -1{,}587 - \frac{3}{2}\log M - \log g,$

bei zweiatomigen Gasen: $i = \quad 36{,}81 - \frac{3}{2}\log M + \log J + \log g - \log s,$

wenn M, J, g und s die Molgewichte, Trägheitsmomente, statistische Gewichte und Symmetriezahlen der Gasmoleküle bedeuten.

2. Der ARRHENIUSsche Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion lautet:

$$k = B \cdot Z \cdot e^{-\frac{A}{RT}}, \tag{2}$$

wo B einen eventuell vorhandenen sterischen Faktor, Z die Stosszahl bei der Einheitskonzentration und A die Aktivierungswärme der Reaktion bedeuten soll. Die gaskinetische Stosszahl zwischen Molekülen der Sorte 1 und 2 ist weiter[1]):

$$Z_{12} = 2\sqrt{2}\pi \cdot d_{12}^2 \cdot \sqrt{RT} \cdot \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} \cdot C_1 C_2. \tag{3}$$

Wenn wir die Geschwindigkeitskonstante für die oben angeschriebenen Reaktionen in der Rechtsrichtung mit k_{12}, in der Linksrichtung

[1]) Siehe z. B. K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme. Braunschweig 1925. S. 47.

mit k_{34} bezeichnen, so wird, mit leicht verständlicher Indizierung, die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{k_{34}}{k_{12}} = \frac{B_{34} \cdot d_{34}^2}{B_{12} \cdot d_{12}^2} \sqrt{\frac{M_1 M_2}{M_3 M_4}} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{4}$$

Statt der Aktivierungswärmen kommt hier nur die Wärmetönung vor, da ja bekanntlich für die Hin- und Rückreaktion die Differenz der Aktivierungswärmen ganz allgemein gleich der Wärmetönung der Reaktion ist.

Bei unseren Reaktionen können wir $Q = Q_0$ setzen, wenn wir von den Oszillationsenergien wieder absehen. Ferner lässt sich praktisch der sterische Faktor heute noch nicht absondern, sondern er äussert sich, falls vorhanden, in einem gegenüber dem normalen veränderten „effektiven" Stossquerschnitt q; wir haben demgemäss das Verhältnis der beiden Ausdrücke $B \cdot d^2$ durch das Verhältnis der effektiven Wirkungsquerschnitte zu ersetzen. Unsere Formel (4) wird dadurch zu:

$$K = \frac{q_{34}}{q_{12}} \sqrt{\frac{M_1 M_2}{M_3 M_4}} \cdot e^{-\frac{Q_0}{RT}}. \tag{5}$$

3. Der Vergleich von (1) mit (5) liefert für das Verhältnis der effektiven Wirkungsquerschnitte bei der Hin- und Rückreaktion:

Bei Reaktionen vom Typus $\underset{1}{A} + \underset{2}{BC} = \underset{3}{AB} + \underset{4}{C}$:

$$\frac{q_{34}}{q_{12}} = \frac{M_1 M_2}{M_3 M_4} \cdot \frac{J_2}{J_3} \cdot \frac{g_1 g_2}{g_3 g_4} \cdot \frac{s_3}{s_2}.$$

Bei Reaktionen vom Typus $\underset{1}{A_2} + \underset{2}{B_2} = \underset{3}{AB} + \underset{3}{AB}$:

$$\frac{q_{34}}{q_{12}} = \frac{M_1 M_2}{M_3^2} \cdot \frac{J_1 J_2}{J_3^2} \cdot \frac{g_1 g_2}{g_3^2} \cdot \frac{s_3^2}{s_1 s_2}.$$

Diese Ausdrücke gelten zunächst, solange die Oszillationsenergie der an der Reaktion teilnehmenden zweiatomigen Moleküle zu vernachlässigen ist.

4. Numerische Beispiele. Es gibt nur wenige bekannte Gasreaktionen, die beiderseitig bimolekular verlaufen und bei denen alle zur Berechnung erforderlichen Molekularkonstanten zur Verfügung stehen. Solche sind:

$$H + HBr = H_2 + Br \quad \text{mit:} \quad \frac{q_{34}}{q_{12}} = 3{\cdot}1;$$

$$H + HCl = H_2 + Cl \quad \text{mit:} \quad \frac{q_{34}}{q_{12}} = 2{\cdot}7;$$

$$H_2 + J_2 = HJ + HJ \quad \text{mit:} \quad \frac{q_{34}}{q_{12}} = 0{\cdot}4.$$

Im dritten Beispiel wäre aber die Oszillationsenergie des J_2-Moleküls (mit der charakteristischen Temperatur von 304°) zu berücksichtigen: in diesem Fall kehrt sich die Verhältniszahl um, sie wird zu 2·1.

Im Hinblick auf die in der Einleitung erwähnten, experimentell gefundenen Querschnitte bei den „trägheitslosen Elementarreaktionen", sind diese hier von besonderem Interesse. Leider sind die Trägheitsmomente der in ihnen sich bildenden Alkalihalogenidmoleküle nicht bekannt, so dass eine genauere Rechnung nicht möglich ist. Man wird aber keinen allzu grossen Fehler begehen, wenn man den Kernabstand zu etwa 2 Å annimmt, und die Trägheitsmomente daraus berechnet. Die Grössenordnung muss auch so richtig herauskommen. Mit den so berechneten Trägheitsmomenten bekommt man für eine Reihe von trägheitslosen Elementarprozessen folgende Verhältniszahlen der Wirkungsquerschnitte der Links- und Rechtsreaktion:

$$
\begin{aligned}
Na + Cl_2 &= NaCl + Cl &&: 0{\cdot}9\\
Na + Br_2 &= NaBr + Br &&: 1{\cdot}3\\
Na + J_2 &= NaJ + J &&: 1{\cdot}8\\
Cl + Na_2 &= NaCl + Na &&: 2{\cdot}3\\
Br + Na_2 &= NaBr + Na &&: 2{\cdot}3\\
J + Na_2 &= NaJ + Na &&: 2{\cdot}3\\
Na + HCl &= NaCl + H &&: 0{\cdot}4\\
Na + HBr &= NaBr + H &&: 0{\cdot}5\\
Na + HJ &= NaJ + H &&: 0{\cdot}6\\
K + HCl &= KCl + H &&: 0{\cdot}4\\
K + HBr &= KBr + H &&: 0{\cdot}5\\
K + HJ &= KJ + H &&: 0{\cdot}6.
\end{aligned}
$$

Aus allen den hier angeführten Zahlen folgt eindeutig, dass die Erhaltung des statistisch-kinetischen Gleichgewichtes nur dann gewährleistet erscheint, wenn bei den hier in Betracht gezogenen beiderseitig bimolekularen Reaktionen die effektiven Wirkungsquerschnitte in beiden Reaktionsrichtungen von der gleichen Grössenordnung sind. Mit der Wärmetönung der Reaktionen scheint überhaupt kein Zusammenhang zu bestehen, so dass für die tatsächlich gefundenen abnorm hohen Wirkungsquerschnitte nach einer anderen Erklärung zu suchen sein wird.

Das sichtbare Absorptionsspektrum und die Eigenschwingung des Permanganations[1]).

Von

K. Schnetzler.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 8. 31.)

Es wurde das Absorptionsspektrum des in ein $KClO_4$-Gitter eingelagerten MnO_4-Ions bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommen und analysiert.

Einleitung.

Als Träger der Farbe der Permanganate kommt nur das MnO_4-Ion in Frage, dessen Absorptionskurve weitgehend unabhängig vom Kation ist. Dieses Absorptionsspektrum zeigt bereits in wässeriger Lösung Andeutung einer Struktur, die HAGENBACH[2]) zu analysieren versuchte. Naturgemäss kann man bei der Verwaschenheit der Banden in wässeriger Lösung nur unsicheren Aufschluss über die wirkliche Struktur des Spektrums des MnO_4-Ions bekommen. Es sollte daher im folgenden untersucht werden, ob bei tiefen Temperaturen in Kristallen sich nicht wesentlich schärfere Banden ergeben. Nun absorbieren reine Kristalle so stark, dass die Herstellung genügend dünner Schichten schwierig wird. Es wurden daher nach dem Vorgang von HILSCH und POHL die absorbierenden Ionen in ein durchsichtiges Gitter eingebettet.

Herstellung der Kristalle.

Als geeignetes Trägergitter kommt vor allem das des Kaliumperchlorats in Betracht, mit dem $KMnO_4$ isomorph ist. Durch Erkaltenlassen einer heissen Lösung von $KClO_4$ mit einem Zusatz von $KMnO_4$ bekommt man zwar sehr rasch relativ grosse Kristalle, diese sind aber ausserordentlich inhomogen. Besser bewährt hat sich das Verdunstenlassen unter einem getrockneten Luftstrom, der zur Befreiung von reduzierenden Substanzen vorher mit einem Oxydationsmittel, am einfachsten wieder $KMnO_4$, gewaschen wurde. Man bekommt dann Kristalle von 1 bis 2 mm Grösse, die rosa gefärbt sein

[1]) 1. Teil der Jenaer Dissertation. [2]) A. HAGENBACH und R. PERCY, Helv. chim. Acta 5, 454. 1923.

sollen, um ein gutes Spektrum zu geben. Sie wurden auf ein Deckgläschen mit Kanadabalsam aufgekittet und mit Zinkphosphatzement umgeben, um seitliches Licht abzublenden. Das Deckgläschen wurde in ein DEWAR-Gefäss mit planen Fenstern gebracht und hierin in flüssiger Luft untersucht.

Optische Anordnung.

Der Strahlengang ergibt sich aus Fig. 1. Als Spektrograph diente ein kleiner Prismenspektrograph von Hilger mit einer Dispersion von 50 Å pro Millimeter im Gelb bis 20 Å pro Millimeter im Violett. Um

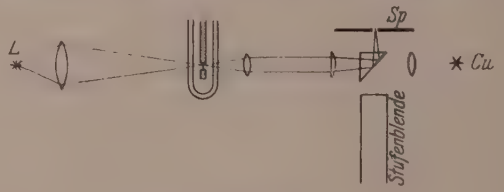


Fig. 1. Strahlengang.

ein quantitatives Mass für die Stärke der Absorption zu erhalten, wurden auf jede Platte noch Intensitätsmarken nach HANSEN[1]) aufgedruckt, die ebenfalls im Spektrographen spektral zerlegt werden. Es wurde dabei darauf geachtet, dass keine Vignettierung der Strahlen im Spektrographen eintrat. Da auch die flüssige Luft im betrachteten

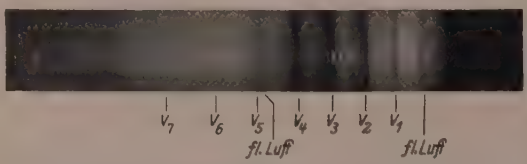


Fig. 2. Absorptionsspektrum des MnO_4 bei —193°.

Gebiet Absorptionsbanden besitzt, wurde auf jeder Platte ihr Absorptionsspektrum mit aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug je nach der Dicke des Kristalls und der Konzentration des Permanganats 5 Minuten bis 1 Stunde. Sie muss für alle drei Aufnahmen auf einer Platte gleich sein, was sich durch Änderung der Spaltweite für die Aufnahme der Stufenblende leicht erreichen lässt. Schliesslich wurde

[1]) G. HANSEN, Z. Physik **29**, 356. 1924.

auf die beiden Absorptionsspektren das Bogenspektrum von Kupfer zur Wellenlängenmessung aufgedruckt. Fig. 2 zeigt eine solche Aufnahme.

Ausmessung der Platten.

Die Auswertung der Aufnahmen geschah mit einem Zeissschen Registrierphotometer mit Dunkelfeldbeleuchtung, das sich für solche Zwecke ganz besonders eignet, da man Spektrum, Grund und Stufen direkt auf eine 9×18-cm-Platte photometrieren kann.

Die Kurven wurden unter einem grossen Komparator ausgemessen und nach dem bei SCHACHTSCHABEL[1]) beschriebenen Verfahren in Intensitätsverhältnisse umgerechnet. Für den Absolutwert des Ab-

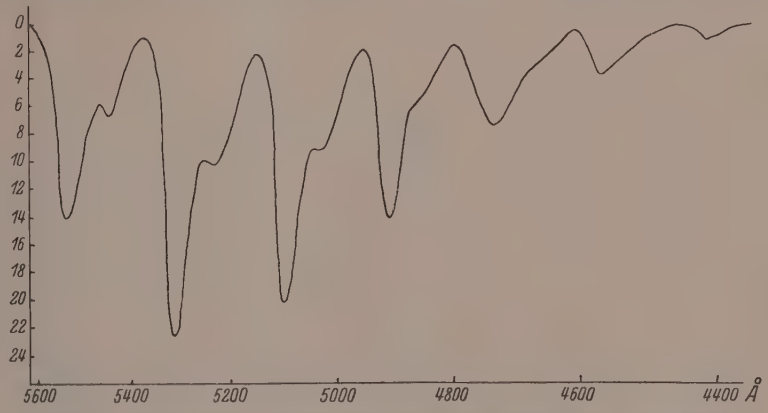


Fig. 3. Absorptionskoeffizient von MnO_4 als Funktion der Wellenlänge.

sorptionskoeffizienten bleibt noch eine additive Konstante unbestimmt, die sich aber heraushebt, wenn man die Differenz der Absorptionskurven von Kristall und flüssiger Luft bildet. Freilich bleibt es noch in gewissen Grenzen willkürlich, wie man die beiden Kurven zueinander orientieren will. Dies geschah hier so, dass im Gelb und äussersten Violett, wo der Verlauf der gleiche ist, auch der Absorptionskoeffizient gleich angenommen wurde. Fig. 3 gibt den so (unter Vernachlässigung der Reflexion) ermittelten quantitativen Verlauf des Absorptionskoeffizienten wieder.

[1]) K. SCHACHTSCHABEL, Ann. Physik **81**, 929. 1926.

Ergebnisse.

1. Lage der Hauptmaxima.

Das Spektrum zeigt sieben gut getrennte Banden, die in konstantem Abstand aufeinander folgen. Jede einzelne ist wieder ein Dublett. Als Beispiel sei die Ausmessung von vier verschiedenen Kristallen angeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Lage der Hauptmaxima.

Kristall	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7
1	18065	18820	19595	20355	21107	21877	
4	18052	18813·5	19592·5	20370	21108	21915	22650 [1]
9	18049	18820	19585	20359	21118	—	
10	18060	18831	19604	20352	21114	21882	
	18056	18821	19594	20359	21112	21890	22650
$\Delta\nu$	765	773	765	(753)	(780)	760	

ν_i bezeichnet die Wellenzahl des i-ten Hauptmaximums, wie sie direkt auf der Platte gemessen ist. Natürlich wäre hier eine Korrektur wegen der Überlagerung durch die benachbarten Banden anzubringen. Diese ist aber recht unsicher und man kann annehmen, dass sich die Banden auf beiden Seiten bis zu einem gewissen Grad kompensieren werden, so dass mindestens der Abstand der Maxima den unkorrigierten Werten entnommen werden kann. Nur die Bande ν_5 ist durch eine daneben liegende Bande der flüssigen Luft etwas nach längeren Wellen verschoben, so dass der Abstand nach der roten Seite etwas zu klein, der nach der violetten etwas zu gross ausfällt. Es ergibt sich damit eine innerhalb der Beobachtungsfehler konstante Wellenzahldifferenz von

$$\Delta\nu = 766 \text{ cm}^{-1}.$$

Deutet man das Zustandekommen der Banden als eine Überlagerung von Elektronensprung und Änderung des Oszillationszustands der inneren Schwingung im Komplex MnO_4^-, so entspricht 766 cm^{-1} einer ultraroten Oszillationsfrequenz von 13·1 μ. Der MnO_4-Komplex ist bisher im Ultrarot noch nicht untersucht worden, jedoch haben ähnliche Komplexe Eigenschwingungen derselben Grösse, so z. B. CrO_4^- 11·5 μ. Da der Abstand der Maxima innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt, ist von einer Verminderung der Bindungsfestigkeit infolge erhöhter Oszillation nichts zu merken. Die hohe Zahl von Oberschwingungen ist immerhin auffallend.

[1]) Nur an stärker gefärbten Kristallen bestimmbar.

2. Intensität und Breite der Linien.

Die Breite der Linien ist ausserordentlich gross. Die Halbwertsbreite beträgt für die vier langwelligen Hauptlinien etwa 70 cm^{-1}, auch der Wert der anderen Hauptlinien und der schwächeren Dublettkomponenten, der sich wegen schlechterer Ausbildung bzw. ungenauer Definition des Schwerpunktes nicht direkt entnehmen lässt, dürfte etwa denselben Betrag haben. Diese grosse Breite zusammen mit der Asymmetrie legt den Gedanken an nicht aufgelöste Bandenstruktur infolge von Gitterschwingungen nahe, analog der Konstitution der ultraroten Komplexschwingungen, die grössenordnungsmässig dieselbe Breite haben. Im polarisierten Licht ist diese Struktur bereits angedeutet (siehe unten).

Intensitätsverhältnisse. Am intensivsten ist das Band bei 5312 Å. Die Linie 5102 ist ein wenig schwächer, etwa 90% davon. 5537 und 4911 sind etwa gleich stark, 60% der stärksten Linie. Dann nimmt die Intensität ab, jede folgende hat die halbe Intensität der vorhergehenden Linie, die letzte sogar nur ein Viertel. Wegen der Unsicherheit des Grundes, der durch die gleichfalls absorbierende flüssige Luft verändert ist, ist die Fehlergrenze ziemlich gross (20%).

Ein Mass für die absolute Stärke der Absorption gibt die Fläche der Absorptionskurve $\int k(\nu) d\nu$. Die Zahl der klassischen Ersatzoszillatoren ist bekanntlich gegeben durch

$$\mathfrak{N} = \frac{cm}{\pi e^2} \int k(\nu) d\nu.$$

Um den Absolutwert des Absorptionskoeffizienten berechnen zu können, muss die wirksame Dicke bekannt sein, man muss also die Konzentration bestimmen. Dies geschieht bei der ausserordentlichen Färbkraft des $KMnO_4$ am besten colorimetrisch. Man erhält dann zwar nur die Grössenordnung (wegen der Schwerlöslichkeit des Perchlorats und der leichten Zersetzlichkeit des MnO_4 in heisser Lösung, wo bald die Ausscheidung von Braunstein beginnt), mehr ist aber hier auch nicht von Interesse. Die Konzentration ergab sich zu $5 \cdot 10^{-5}$, also die Zahl der $KMnO_4$-Moleküle pro Kubikzentimeter zu $N = 5 \cdot 10^{17}$. Die Fläche der Absorptionskurve ist $\int k(\nu) d\nu = 9 \cdot 10^{14}$, also die Zahl der Oszillatoren $\mathfrak{N} = 3{\cdot}4 \cdot 10^{16}$. Die Zahl der absorbierenden Atome ist also von derselben Grössenordnung, wie die der überhaupt vorhandenen. Dies steht im Gegensatz zu den linienhaften Spektren aller anderen untersuchten Kristalle, z. B. der Chromalaune, wo dieses Verhältnis 10^{-8} ist.

3. Pleochroismus. Struktur der Einzelbande.

Untersucht man die rhombischen Kristalle ($a:b:c = 0{\cdot}78:1:1{\cdot}28$) im polarisierten Licht, so zeigt sich ein schwacher Pleochroismus. Er betrifft aber in erster Linie die Struktur der Einzelbande und nicht die des ganzen Spektrums. Insbesondere ist die schwächere Dublettkomponente in allen drei Hauptspektren vorhanden, es gelang überhaupt nicht, eine Stellung des Kristalls und der Polarisationsebene zu finden, wo sie gefehlt hätte. Für die einzelnen Spektren gilt folgendes (Fig. 4 gibt die Photometerkurven):

E a. Hier tritt die schwache Dublettkomponente am meisten hervor, noch das vierte Nebenmaximum lässt sich feststellen. Gleichzeitig zeigt dieses Nebenmaximum eine Feinaufspaltung in zwei Kom-

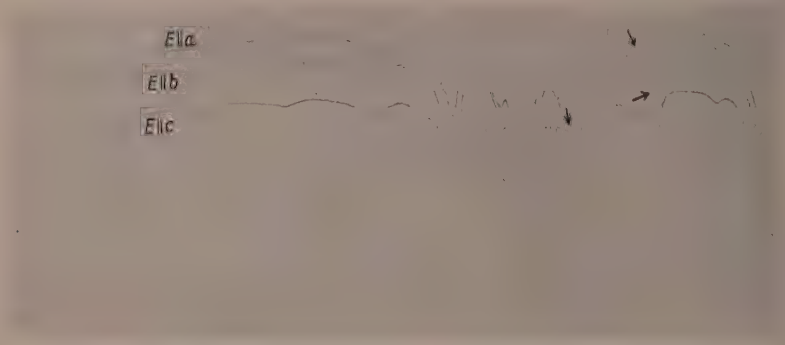


Fig. 4. Feinstruktur der Absorptionsbande im polarisierten Licht.

ponenten, die bei der ersten Bande am besten, später immer weniger deutlich sichtbar sind. Auf der Photometerkurve ist die Trennung nur eben noch angedeutet (mit Pfeilen bezeichnet).

E b. Hier tritt das Nebenmaximum nur bei der ersten Bande hervor, bei den anderen macht es sich nur im Knick der Kurve bemerkbar. Eine Feinstruktur ist nicht erkennbar, dagegen ist hier die Hauptbande etwas abschattiert, was wenigstens bei der ersten Bande auch auf der Photometerkurve zu sehen ist (Pfeil).

E c. Dieses Spektrum ist wieder ähnlich dem ersten, das Nebenmaximum ist aber nicht ganz so stark ausgeprägt und auch seine Feinstruktur tritt weniger hervor. Dagegen ist hier eine ähnliche Aufspaltung in zwei Komponenten auch beim Hauptmaximum angedeutet. Die Lage der Hauptmaxima ist bei *a* und *c* gleich, bei *b* sind alle etwas

nach Rot verschoben, das erste um etwa 7 Å, die späteren weniger, vom vierten an wird der Unterschied unmerklich. Wir möchten aber diese Verschiebung als sekundär durch die andersartige Bandenstruktur veranlasst sehen.

Die Herkunft des Nebenmaximums ist nicht ganz klar. Sein Abstand vom Hauptmaximum sinkt von 300 cm^{-1} bei der ersten auf etwa 250 cm^{-1} bei der vierten Bande. Dies lässt sich durch die gleichzeitige Zunahme des Intensitätsverhältnisses der Hauptbande zur Nebenbande erklären, aber es lässt sich infolge der vielfachen wechselseitigen Überlagerung nicht entscheiden, ob dieser Effekt ausreicht und nicht eine echte Schrumpfung des Dubletts übrigbleibt. Immerhin halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass es sich um einen doppelten Elektronenterm handelt.

4. Einfluss der Temperatur.

Bei Zimmertemperatur ist das Spektrum eine verwaschene Wellenlinie, an der quantitative Aussagen nicht mehr möglich sind. Die kaum noch definierten Maxima sind aber nicht erheblich verschoben.

5. Vergleich mit dem Spektrum der Lösung.

Auch Hagenbach (loc. cit.) findet eine äquidistante Linienfolge ($\Delta \nu = 747$ cm^{-1}), dagegen ist die absolute Lage seiner Maxima eine ganz andere (Tabelle 2).

Tabelle 2. Lage der Maxima in Lösung (L) und der Hauptmaxima im Kristall (K).

L:	6370	5707	5470	5252	5054	4865	4701	4540	4395
K:	—	—	5537	5312	5102	4911	4735	4567	4414

Die violetten Maxima können möglicherweise übereinstimmen, da man in der Flüssigkeit den Schwerpunkt des Dubletts beobachten wird, der um etwa 25 Å von den angegebenen Werten der Hauptmaxima des Kristalls nach Violett verschoben ist. Besonders auffällig ist jedenfalls das Fehlen der beiden Banden 6370 und 5707 Å im Kristall.

Schluss.

Da das Bandensystem offenbar zu einem definierten Elektronensprung gehört, liegt hier der sonst nicht beobachtete Fall vor, dass ein negatives Ion ausser dem Grundzustand noch mindestens einen diskreten angeregten Elektronenterm besitzt. Alle anderen Systeme

mit einem überschüssigen Elektron (z. B. Cl^-) haben bisher nur kontinuierliche Absorptionsgebiete ergeben, was darauf schliessen lässt, dass nur der Grundzustand ein definierter Quantenzustand ist.

Zusammenfassung.

1. Das Spektrum von $KMnO_4$ in Mischung mit $KClO_4$ zeigt zwischen 5600 und 4400 Å sieben äquidistante Banden mit einem Abstand von 766 cm^{-1}, die dem MnO_4-Anion zuzuschreiben sind.

2. Jede Bande hat einen halb so starken Begleiter auf der kurzwelligen Seite. Dieser hat für die langwelligste Linie einen Abstand von 300 cm^{-1}, der langsam kleiner wird.

3. Die Einzelbanden sind im polarisierten Licht zum Teil aufgelöst. Ihre Struktur ist in den drei Hauptspektren verschieden.

4. Die Zahl der klassischen Ersatzoszillatoren ist ungefähr von derselben Grössenordnung wie die der vorhandenen Moleküle.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Joos für die Anregung und Förderung der Arbeit.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.
August 1931.

Über die Kinetik der katalytischen Hydrierung des Äthylens.

Von

Curt Schuster.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 8. 31.)

Die Kinetik der Hydrierung von Äthylen an einer Katalysatoroberfläche wird durch Abreagierenlassen einer Adsorptionsschicht untersucht. Die Adsorption der Reaktionsteilnehmer, die Ordnung der Reaktion und ihre Temperaturabhängigkeit werden bestimmt und mit Hilfe bekannter Vorstellungen und Annahmen über den Verlauf heterogener Katalysen gedeutet.

Im Gegensatz zu mancher anderen heterogenen Gasreaktion ist die Kinetik der katalytischen Äthylenhydrierung noch nicht sehr eingehend bearbeitet worden. Zwar haben GRASSI[1]), und besonders PEASE[2]) und RIDEAL[3]) sehr bemerkenswerte Untersuchungen darüber angestellt, aber sie beschränken sich dabei auf die Betrachtung des Gesamtvorgangs der katalytischen Reaktion, wie er sich durch die Überlagerung der Vorgänge im Gasraum und in der Adsorptionsschicht ergibt. Dieser Gesamtvorgang setzt sich zusammen aus Diffusion, Adsorption und Desorption und aus den Vorgängen in der Adsorptionsschicht selbst, wo sich der eigentliche katalytische Vorgang abspielt. Die Vorgänge in der Adsorptionsschicht können dabei selbst wieder zusammengesetzter Natur sein. Es leuchtet ein, dass man bei Beobachtung des Gesamtvorgangs nur ein unscharfes Bild von den katalytischen Vorgängen am Kontakt selbst gewinnen kann. Für die Untersuchung der Wirkungsweise und Wirkungsstärke von Kontakten ist aber gerade die Kenntnis der katalytischen Vorgänge in der Adsorptionsschicht selbst erwünscht.

Im folgenden wird über eine Untersuchung berichtet, bei der die Kinetik der katalytischen Äthylenhydrierung in einer Adsorptionsschicht messend verfolgt wurde, in ähnlicher Weise, wie DOHSE und KÄLBERER[4]) den Verlauf einer katalytischen Spaltungsreaktion, nämlich der Alkoholspaltung an Bauxit, untersucht haben.

[1]) GRASSI, N. Cim. (6) **11**, 147. 1916. [2]) PEASE, J. Am. chem. Soc. **45**, 1196, 2235. 1923. [3]) RIDEAL, J. chem. Soc. London **121**, 309. 1922. [4]) DOHSE und KÄLBERER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 131. 1929. DOHSE, KÄLBERER und SCHUSTER, Z. Elektrochem. **36**, 677. 1930.

Die Spaltung der aliphatischen Alkohole an Bauxit verläuft nach dem Schema:

$$\text{Alkohol} = \text{Wasser} + \text{Kohlenwasserstoff}$$
$$A = B + C$$

Die Versuchsbedingungen, die von Dohse und Kälberer gewählt wurden, waren so, dass Alkohol und Wasser stark, der Kohlenwasserstoff dagegen nur schwach adsorbiert wurde, so dass das bei dem Zerfall des adsorbierten Alkohols gebildete Wasser am Kontakt verblieb, während der gebildete Kohlenwasserstoff desorbiert wurde und im Gasraum einen Druckanstieg bewirkte, der das Fortschreiten der Reaktion in der Oberflächenschicht zu messen erlaubte. Damit man eine katalytische Reaktion nach der Methode des Abreagierens monomolekularer Schichten untersuchen kann, ist es notwendig, dass von den Reaktionsteilnehmern zwei stark und einer schwach adsorbiert werden. Bei der Hydrierung ist das Reaktionsschema:

$$A + B = C$$
$$\text{Äthylen} + \text{Wasserstoff} = \text{Äthan}.$$

Wollen wir auch hier das Fortschreiten der Reaktion in der Adsorptionsschicht als Druckänderung im Gasraum messen, so müssen Bedingungen und ein Hydrierkontakt gesucht werden, bei denen zwei von den an der Reaktion beteiligten Gasen stark, eines aber schwach adsorbiert wird. An und für sich liegen also folgende Möglichkeiten vor:

1. A und B stark adsorbiert, C schwach adsorbiert.
2. B „ C „ „ „ , A „ „
3. A „ C „ „ „ , B „ „

Die Untersuchung der Adsorption von Äthylen und Äthan an den verschiedensten Adsorbentien zeigt, dass die Ähnlichkeit im Verhalten von Äthylen und Äthan so gross, dass 1. und 2. nicht in Frage kommen. Es muss also für die Untersuchung ein Hydrierkontakt gewählt werden, der Äthylen und Äthan sehr stark, Wasserstoff nur schwach, aber doch genügend stark adsorbiert, so dass der adsorbierte Wasserstoff mit dem adsorbierten Äthylen fortlaufend unter Bildung von Äthan reagieren kann. Ein solcher Kontakt ist aktive Kohle, die sehr geringe Mengen hydrierend wirkender Metalle enthält. Das Messverfahren stellt sich dann folgendermassen dar:

An dem entsprechend vorbereiteten Kontakt wird Äthylen adsorbiert, bis zu einer Belegungsdichte, bei der der Äthylendruck im

Gasraum noch zu vernachlässigen ist. Dann wird in den Gasraum Wasserstoff gebracht, von dem eine kleine Menge ebenfalls adsorbiert wird. Der adsorbierte Wasserstoff reagiert mit dem Äthylen unter Äthanbildung, das entstandene Äthan bleibt infolge der starken Adsorption an der Oberfläche haften, während der verbrauchte Wasserstoff aus dem Gasraum ständig durch Adsorption wieder ersetzt wird, so dass sich das Fortschreiten der Äthylenhydrierung in der Oberfläche durch ein Absinken des Wasserstoffdruckes im Gasraum bemerkbar und messbar macht. Aus diesem Messverfahren ergibt sich die zu wählende Apparatur von selbst, nämlich eine Adsorptionsapparatur, die es gestattet, einen Kontakt bei hohen Temperaturen im Hochvakuum zu entgasen, gemessene Mengen verschiedener Gase einzuführen, wieder abzupumpen und Druckänderungen im Gasraum mit Hilfe eines Quecksilbermanometers zu messen.

Wie schon erwähnt, war der gewählte Hydrierkontakt eine aktive Kohle, und zwar eine mit Phosphorsäure aktivierte Kohle (A.P.H.T.-Kohle), welche 7·8 % Asche, davon geringe Mengen Eisen und eine Spur Kupfer enthielt. Die Kohle wurde in Mengen von 10 bis 15 g angewendet, vor dem Versuch mehrere Stunden bei 300° sorgfältig entgast; ebenso wurde sie zwischen je zwei Versuchen bei 300° im Hochvakuum entgast.

Zunächst seien die Ergebnisse der Untersuchung der Gasadsorption an dieser aktiven Kohle mitgeteilt. Die Kohle zeigt eine sehr starke Oberflächenentwicklung; nach einer schon früher[1]) mitgeteilten Überlegung haben wir versucht, die Grösse der Oberfläche abzuschätzen durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen von Argon. Sie ergibt sich dabei zu 400 m^2 für 1 g. Die Adsorptionswärme von Argon bei 0° lässt sich aus diesen Isothermen mit 3100 cal berechnen. Der calorimetrisch von uns bestimmte Wert ist 3300 cal im Gebiet der verdünnten Adsorption. Die Fig. 1 und 2 stellen die Adsorptionsisothermen von Äthylen und Äthan an der aktiven Kohle bei 0°, 25°, 50° und 75° dar. Die Isothermen zeigen in dem in Frage kommenden Druckgebiet keine linearen Stücke, vielmehr gehen sie alle mit gekrümmtem Anstieg aus dem Nullpunkt hervor. Die Isothermen des Äthans bei den gleichen Temperaturen liegen etwas unter denen des Äthylens, zeigen aber im übrigen das gleiche Bild. Insbesondere ergibt sich, dass bei 0° bis zu einer Belegungsdichte von 2·5 cm^3 pro Gramm Kohle sowohl

[1]) Kälberer und Schuster, Z. physikal. Ch. (A) 141, 270. 1929.

beim Äthylen als beim Äthan der Gleichgewichtsdruck noch unter 1 mm ist. Da ein grosser Teil der später mitzuteilenden Messungen bei 0° ausgeführt wurde, ist diese Feststellung von Bedeutung. Die Adsorptionswärme nach CLAUSIUS-CLAPEYRON berechnet, ergibt sich für eine Belegungsdichte von 4 cm^3 pro Gramm zu 7500 cal pro Mol für Äthylen und Äthan. Für die niedrigeren Belegungsdichten ist eine Berechnung aus den Isothermen nicht gut möglich. Die calorimetri-

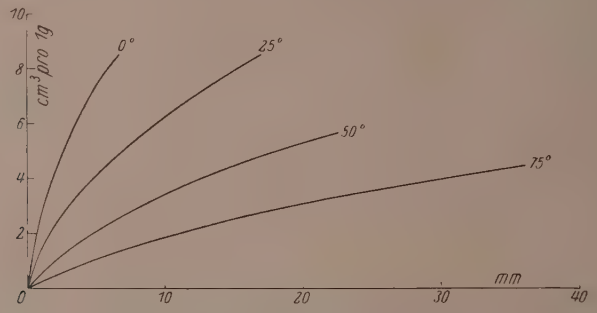


Fig. 1. Adsorptionsisothermen von Äthylen an aktiver Kohle.

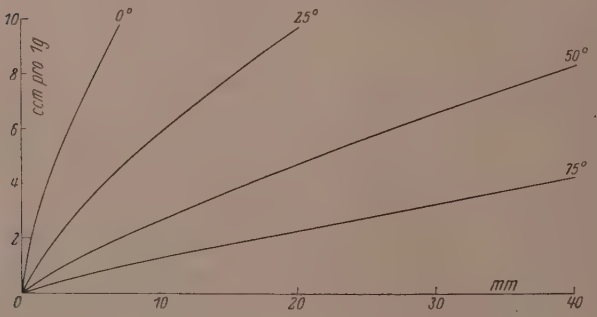


Fig. 2. Adsorptionsisothermen von Äthan an aktiver Kohle.

sche Messung der Adsorptionswärmen für die beiden Gase ergibt die in Fig. 3 dargestellten Ergebnisse. Man sieht daraus, dass sowohl für Äthylen als für Äthan die gemessenen Zahlen etwas höher sind, als die aus den Isothermen berechneten, nämlich 9700 cal für Äthylen und 8500 cal für Äthan, dass ferner namentlich im Gebiet der niedrigsten Belegungsdichten die Adsorptionswärmen für Äthylen wesentlich höher liegen als die des Äthans. Für eine Belegungsdichte von 0·5 cm^3 pro Gramm beträgt die molare Adsorptionswärme des Äthylens

16000 cal, während sie für die gleiche Belegungsdichte für Äthan nur 10000 cal beträgt. Diese Verhältnisse sind von Wichtigkeit für den Austausch der Gase zwischen der Oberfläche und dem Gasraum.

Die Adsorption des Wasserstoffs an der aktiven Kohle geht aus der Fig. 4 hervor. Die 0°-Isotherme zeigt über ein ziemlich grosses

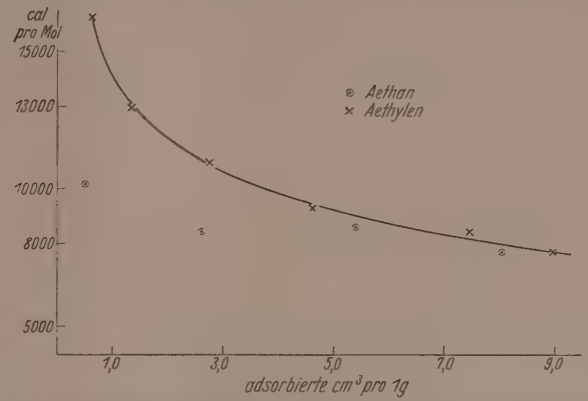


Fig. 3. Molare Adsorptionswärme von Äthylen und Äthan an aktiver Kohle in Abhängigkeit von der Belegungsdichte.

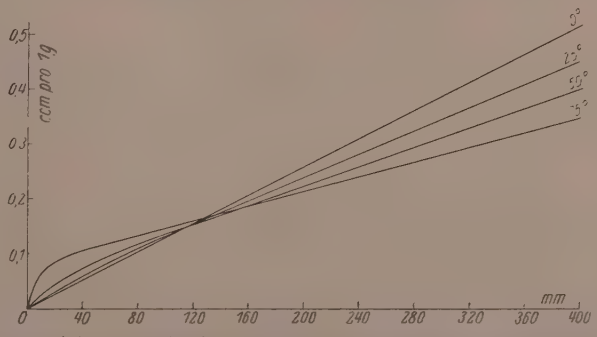


Fig. 4. Adsorptionsisothermen des Wasserstoffs an aktiver Kohle.

Druckgebiet einen linearen Verlauf. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption ist ausserordentlich klein, so dass z. B. bis zu einem Druck von etwa 150 mm die Isothermen von 0° und 25° zusammenfallen. Die Adsorptionswärme des Wasserstoffs wird zu etwa 1000 cal berechnet. Mit steigender Temperatur nehmen die Isothermen einen anderen Charakter an, so dass die 75°-Isotherme die 0°-Isotherme

schneidet. Bei niedrigem Druck wird daher bei 75° mehr Wasserstoff adsorbiert als bei 0°. Im übrigen liegt die Wasserstoffadsorption weit unter der des Äthylens, so dass z. B. bei einem Gleichgewichtsdruck von 4 mm die pro Gramm Kohle adsorbierte Menge Äthylen 7 cm^3 beträgt, während bei dem gleichen Gleichgewichtsdruck weniger als 0·01 cm^3 Wasserstoff adsorbiert werden. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts des Wasserstoffs erfolgt in dem in Frage kommenden Temperatur- und Druckgebiet so rasch, dass innerhalb 1 Minute 99 % des gesamten aufzunehmenden Wasserstoffs adsorbiert werden.

Es folgt nun die Beschreibung eines typischen Hydrierversuchs.

In der Adsorptionsapparatur befinden sich 13·1 g Kohle, die bei 300° entgast sind. Nun wird pro Gramm Kohle bei 0° 1·7 cm^3 Äthylen adsorbiert, wobei der Restdruck in der Apparatur 0·4 mm beträgt. Die Zahl der Äthylenmoleküle, die in einmolekularer Schicht auf 1 cm^2 Platz finden, ist $4 \cdot 10^{15}$. Legen wir den oben angegebenen Wert für die Grösse der Oberfläche zugrunde, nämlich $4 \cdot 10^6$ cm^2 pro Gramm, so finden auf 1 g Kohle $1{\cdot}6 \cdot 10^{22}$ Moleküle Platz. Die Zahl der in dem Versuch adsorbierten Äthylenmoleküle beträgt $4{\cdot}6 \cdot 10^{19}$ pro Gramm, woraus sich ergibt, dass nur 0·3 % der Oberfläche mit Äthylen belegt sind. Nun wird in die Apparatur ebensoviel Wasserstoff eingebracht, als vorher Äthylen angewendet worden ist, nämlich 23 cm^3. Eine kleine Menge Wasserstoff, die sich auch aus der Wasserstoffisotherme ablesen lässt, wird sofort adsorbiert und der Adsorptionsgleichgewichtsdruck des Wasserstoffs stellt sich rasch ein, in diesem Falle mit 78·6 mm. Die adsorbierte Wasserstoffmenge beträgt dabei 0·13 cm^3 pro Gramm Kohle. Beobachtet man nun den Druck im Gasraum[1]), so sieht man, dass er im Verlauf von mehreren Stunden langsam sinkt, bis auf etwa 0·5 mm, dem Adsorptionsgleichgewichtsdruck des Äthans, für die gleiche adsorbierte Menge, die der ursprünglich adsorbierten Menge Äthylen entspricht. Das nach Beendigung des Versuchs mit der Töpler-Pumpe abgepumpte Gas erweist sich quantitativ als Äthan. In der Fig. 5 ist auf der Ordinate die Druckabnahme in Millimeter von oben nach unten eingezeichnet, auf der Abszisse die Zeit in Stunden. Die Tabelle 1 gibt die zahlenmässigen Ergebnisse dieses Versuchs wieder.

[1]) Der Druck wurde in Intervallen von 1, 2 oder 5 Minuten abgelesen je nach dem Verlauf des Versuches.

Es bedeutet t die Zeit in Minuten, x die Druckabnahme in Millimeter, a den Anfangsdruck des Wasserstoffs, 1 Minute nach dem Einlassen, k_Δ die differentiell berechnete Konstante, k_i die integral berechnete Konstante für 1 Minute.

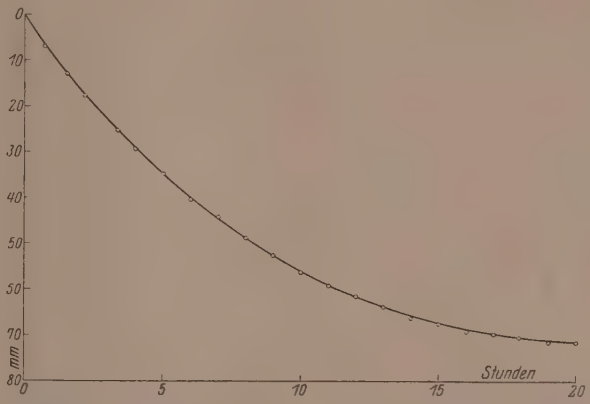


Fig. 5. Hydrierung von Äthylen bei 0° an aktiver Kohle.

Tabelle 1.

t	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	$\Delta \log$	$k_\Delta \cdot 10^4$	$k_i \cdot 10^4$
60	8·7	69·9	0·0510	—	8·50	8·50
120	16·2	62·4	0·1000	490	8·17	8·34
180	23·1	55·5	0·1510	510	8·50	8·38
240	29·3	49·3	0·2026	516	8·60	8·43
300	34·8	43·8	0·2540	514	8·57	8·46
360	40·2	38·4	0·3110	570	9·50	8·63
420	44·7	33·9	0·3652	542	9·03	8·78
480	48·8	29·8	0·4210	558	9·30	8·90
540	52·6	26·0	0·4800	590	9·83	8·88
600	56·0	22·6	0·5406	606	10·1	9·01
660	59·2	19·6	0·6024	618	10·3	9·10
720	61·5	17·1	0·6611	597	9·9	9·20
780	63·9	14·7	0·7264	653	10·9	9·33
840	66·2	12·4	0·7867	603	10·0	9·38

Wie man sieht, lässt sich die Druckabnahme des Wasserstoffs mit hinreichender Genauigkeit als ein Reaktionsverlauf der ersten Ordnung darstellen. Das Verhältnis von $^1/_2$-Wertszeit zu $^3/_4$-Wertszeit beträgt 1:1·94 statt 1:2. Die Konstanten zeigen allerdings eine Zunahme mit fortschreitender Reaktion, während ganz am Schluss starke Verlangsamung eintritt (in der Tabelle nicht mehr angegeben).

Durch die Abnahme der Äthylenkonzentration in der Oberfläche des Kontakts wird die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar nicht beeinflusst. Eine Induktionsperiode, wie sie gelegentlich beobachtet worden ist, wurde nicht gefunden. Im übrigen verläuft die Hydrierung bei 0° an dieser Kohlenoberfläche bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen ausserordentlich langsam; 21 cm^3 Äthylen brauchen zur vollständigen Hydrierung etwa 20 Stunden.

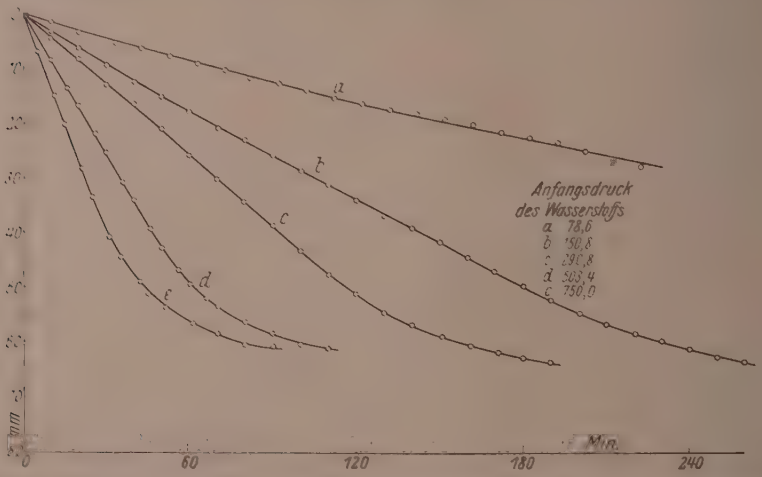


Fig. 6. Hydrierung von Äthylen mit Veränderung des Wasserstoffausgangsdruckes (Tabelle 2).

Geht man von gleichen adsorbierten Mengen Äthylen, aber von anderen Wasserstoffmengen aus, so zeigt sich, dass auch bei höheren Wasserstoffdrucken die Ordnung der Reaktion die gleiche bleibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Wasserstoffkonzentration, aber nicht von der Äthylenmenge (Fig. 6).

Tabelle 2.

a	78·6	150·8	290·8	503·4	751·2
c	1·7	1·7	1·7	1·7	1·7
$k \cdot 10^4$	8·5	9·3	7·0	7·5	8·0

Es bedeutet a den Wasserstoffausgangsdruck, c die adsorbierte Menge Äthylen in Kubikzentimeter pro Gramm Kohle, k die Geschwindigkeitskonstante.

Alle diese Versuche sind mit dem gleichen Kontakt gemacht. Zwischen je zwei Versuchen wurde der Kontakt bei 300° entgast, dabei findet keine irreversible Änderung des Kontakts statt, denn bei einer Reihe von 20 aufeinanderfolgenden Versuchen betrug nach 20maligem Entgasen bei 300° die Konstante $9{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$.

Es ergibt sich also, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des adsorbierten Äthylens unabhängig ist. Verändert man nun die Menge des adsorbierten Äthylens bei gleichem Wasserstoffausgangsdruck, so ergibt sich folgendes Bild (Fig. 7):

Die Versuchsreihe ist mit einer anderen Probe der gleichen Kohle gemacht. Die Konstante zeigt infolgedessen eine geringe Abweichung gegenüber der vorigen Versuchsreihe.

Bei diesen Versuchen war die Wasserstoffmenge so gewählt, dass sie zur Hydrierung der Äthylenmenge von Versuch Nr. 1 eben ausreichte, während bei den folgenden Versuchen bis Nr. 6 ein zunehmender Äthylenüberschuss herrschte. Die Versuche Nr. 2 bis 6 lassen sich alle gut nach der ersten Ordnung darstellen, nicht dagegen der Ver-

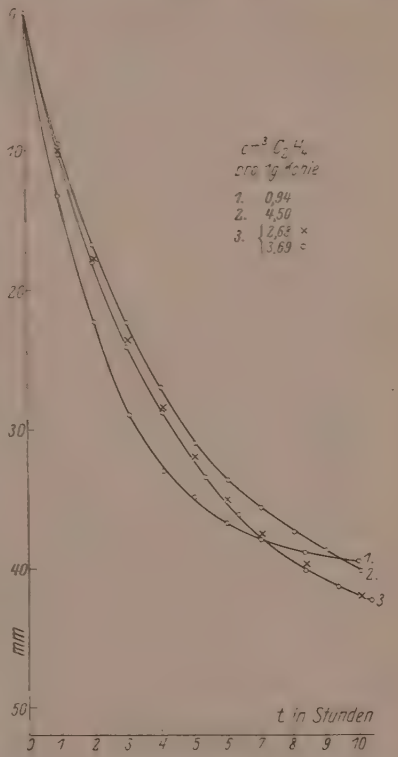


Fig. 7. Hydrierung von Äthylen mit Veränderung der adsorbierten Äthylenmenge.

Tabelle 3.

No.	c	pa	$^1/_2$ W.Z.	$^3/_4$ W.Z.	$^7/_8$ W.Z.	$^1/_2 : ^3/_4 : ^7/_8$	$k \cdot 10^3$
1	0·94	46·0	127	280	—	1 : 2·2	
2	1·83	46·3	150	300	445	1 : 2 : 2·97	2·01
3	2·68	45·5	170	355	500	1 : 2·09 : 2·94	1·78
4	3·69	46·3	172	335	485	1 : 1·95 : 2·94	1·74
5	4·50	45·9	185	380	555	1 : 2·05 : 3·02	1·63
6	5·43	46·9	200	410	600	1 : 2·05 : 3·00	1·43

such Nr. 1, bei dem die Äthylenmenge am kleinsten ist. Die Tabelle 4 zeigt das Ergebnis von Versuch Nr. 4.

Tabelle 4.

t'	x	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	$\Delta \log$	$k_2 \cdot 10^3$
60	10·5	35·8	0·1115	—	1·85
120	18·0	28·3	0·2139	1024	1·71
180	24·1	22·2	0·3193	1054	1·76
240	28·8	17·5	0·4230	1047	1·75
320	33·5	12·8	0·5585	1355	1·70
380	36·2	10·1	0·6615	1030	1·72
440	38·4	7·9	0·7680	1065	1·77
500	40·1	6·2	0·8730	1050	1·75
560	41·5	4·8	0·9840	1110	1·85

Wie man sieht, verläuft der einzelne Versuch sehr genau nach der ersten Ordnung. Die Konstanten nehmen dabei von Versuch Nr. 2 bis 6 von 2·01 auf $1{\cdot}63 \cdot 10^{-3}$ ab, bei einer Steigerung der Äthylenmenge auf das dreifache. Mit zunehmender Äthylenbeladung der Oberfläche scheint demnach eine geringe Hinderung der Reaktion einherzugehen. Dabei wird aber die Wasserstoffadsorption nicht behindert, denn wie man sieht, war bei der gleichen Wasserstoffausgangsmenge, trotz steigender Belegung des Kontakts mit Äthylen, der bei Beginn des Versuchs sich einstellende Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffs und infolgedessen auch die adsorbierte Menge des Wasserstoffs immer die gleiche. Auch bei dem Versuch Nr. 6 mit 5·43 cm^3 Äthylen pro Gramm Kohle ist ja erst 1 % der Gesamtoberfläche der Kohle besetzt. Versuch Nr. 1 mit der niedrigsten Äthylenmenge zeigt einen abweichenden Verlauf, er geht nicht nach der ersten, sondern nach einer gebrochenen höheren Ordnung (n = etwa 1·5). Nach dem bisher Gesagten scheint eine Hinderung durch das gebildete Äthan nicht einzutreten. Wir haben das auch nachgeprüft durch Versuche, bei denen dem Äthylen von vornherein Äthan zugesetzt war. Dabei ergab sich beispielsweise für einen Versuch mit reinem Äthylen eine Konstante von $8{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$, mit 20 cm^3 Äthan + 50 cm^3 Äthylen $7 \cdot 10^{-4}$, also eine Abweichung, die innerhalb der durch die Methodik bedingten Schwankungen liegt. Dagegen haben andere Gase, z. B. CO_2 einen stark hemmenden Einfluss, der sich gut quantitativ erfassen lässt.

Durch entsprechende Abänderung der Apparatur ist es möglich, die Versuche so zu gestalten, dass der Wasserstoffdruck nach gleichen Zeitintervallen immer wieder auf den gleichen Anfangsdruck gebracht

wird. Hält man diese Intervalle genügend klein, so ergibt sich ein Arbeiten bei sinkender Äthylenkonzentration, aber bei konstantem Wasserstoffdruck. Die Reaktion wird unter diesen Umständen über eine längere Strecke hin nullter Ordnung, dann tritt eine Verlangsamung ein, und zwar ist das Umbiegen der Geschwindigkeitskurve um so schärfer, je grösser der Wasserstoffdruck ist, bei dem man arbeitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also zunächst von der Äthylenkonzentration unabhängig; sinkt aber die Äthylenkonzentration in der Oberfläche unter eine gewisse Mindestgrenze, so wird die Geschwindigkeit von der Äthylenkonzentration abhängig, und zwar nach der ersten Ordnung. Diese Grenze ist abhängig von dem gewählten Kontakt. Sie beträgt bei der von uns angewendeten aktiven Kohle 0·4 bis 0·5 cm^3 pro Gramm Kohle. Arbeitet man mit wechselnder Äthylenbeladung bei konstant gehaltenem Wasserstoffüberschuss, so erhält man das Bild der Fig. 8.

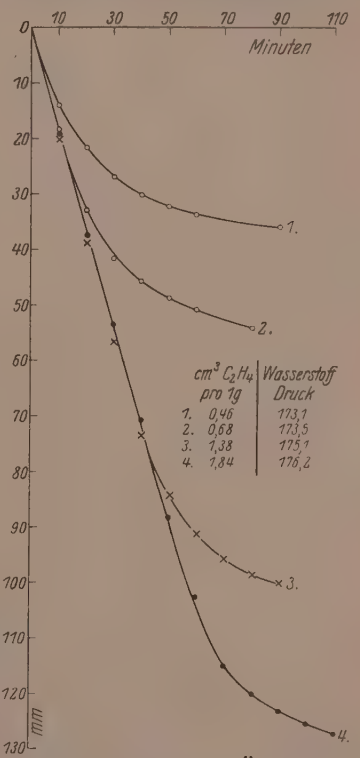


Fig. 8. Hydrierung von Äthylen bei konstant gehaltenem Wasserstoffdruck.

Versucht man nun aus den bisher dargestellten Befunden sich ein Bild von dem Verlauf der Reaktion in der Kontaktoberfläche zu machen, so kommt man zu folgendem Ergebnis. Adsorbiertes Äthylen reagiert mit adsorbiertem Wasserstoff, die Reaktion findet in der Kontaktoberfläche statt und nicht, wie vor einiger Zeit geäussert worden ist, im Gasraum[1]). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Wasserstoffkonzentration in der Oberfläche oder vom Wasserstoffdruck im Gasraum, da bei 0° die Wasserstoffadsorption über ein weites Druckgebiet hin linear vom Druck abhängig ist.

[1]) Bennewitz und Neumann, Z. physikal. Ch. (B) 7, 273. 1930.

Die Unabhängigkeit von der Äthylenkonzentration zeigt an, dass das Äthylen nicht in reaktionsbereitem Zustand über die ganze Oberfläche verteilt sein kann, sondern dass es an einzelnen Stellen in grösserer Menge vorhanden ist, als auf den übrigen Teilen der Oberfläche. Diese Stellen sind die hydrierfähigen aktiven Zentren. Die Oberfläche einer aschefreien Holzkohle ist zur Hydrierung von Äthylen nicht befähigt. Hydrierfähig wird die Kohle erst durch die Gegenwart der kleinen Mengen Eisen und Kupfer, die in der Asche enthalten sind. Die nächste Umgebung dieser aktiven Stellen ist offenbar mit Äthylen dauernd in der Weise besetzt, dass jedes adsorbierte Wasserstoffmolekül, das beim Auftreffen auf die Oberfläche oder durch Diffusion in der Oberfläche eine solche Stelle erreicht, sofort mit einem Äthylenmolekül reagiert, wobei das gebildete Äthan die aktive Stelle in ihrer Wirksamkeit nicht weiter stört, weil es sofort sich wieder in die inaktive Oberfläche entfernt. Hierdurch wird die Bedeutung der inaktiven Oberfläche klar als Reservoir für die Nachlieferung der Gase an die aktiven Stellen, für die Aufnahme der Reaktionsprodukte, für den Gasaustausch mit dem Gasraum. Wenn die Konzentration des Äthylens unter eine bestimmte Mindestgrenze gesunken ist, dann sind die aktiven Stellen nicht mehr dauernd von reaktionsbereiten Äthylenmolekülen umgeben und die Geschwindigkeit der Hydrierung wird nun von der Äthylenkonzentration abhängig. Dies ist dann der Fall, wenn die Zahl der noch vorhandenen Äthylenmoleküle kleiner geworden ist, als die Zahl der aktiven Stellen. Die Äthylenkonzentration, bei der bei Messung mit konstantem hohem Wasserstoffdruck ein scharfes Abbiegen von der nullten Ordnung stattfindet, ist demnach ein Mass für die Zahl der aktiven Stellen des Kontakts. Für unsere aktive Kohle hat sich ergeben, dass 0·4 bis 0·5 cm^3 pro Gramm Kohle die Mindestkonzentration war, unterhalb der auch bei konstantem Wasserstoffdruck keine nullte Ordnung mehr herrschte. 0·5 $cm^3 = 1{\cdot}35 \cdot 10^{19}$ Moleküle. 10^{19} ist also auch die Grössenordnung der Zahl der aktiven Stellen des Kontakts für 1 g Kohle. Die Kohle enthält 7·78 % Asche, darin 2·9 % Eisen und 0·39 % Kupfer. Dies ergibt $2{\cdot}67 \cdot 10^{19}$ Atome hydrierend wirkenden Metalls pro Gramm Kohle, also die gleiche Grössenordnung von 10^{19}, wie die Zahl der aktiven Stellen. Ob diese Übereinstimmung mehr bedeutet als einen Zufall, ob wirklich bei diesem Kontakt das einzelne Metallatom schon Hydrierwirkung besitzt, muss einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Vorläufig möchten wir auf diese Übereinstimmung nicht allzu viel Wert

legen. Aus der Annäherung an die Grenze von 0·5 cm³ pro Gramm ergibt sich auch das Abweichen des Versuchs Nr. 1 der Tabelle von der ersten Ordnung. Bei niederem Wasserstoffdruck und demgemäss sehr geringer Hydriergeschwindigkeit macht sich das Auftreten einer anderen Reaktionsordnung und die Abhängigkeit von der Äthylenkonzentration immer später bemerkbar, z. B. bei dem Versuch, der in Tabelle 1 wiedergegeben ist.

Eine Reihe weiterer Versuche betrifft die Temperaturabhängigkeit der Hydrierung in der Kohlenoberfläche bzw. die Aktivierungswärme der katalysierten Reaktion. Unsere Messungen erstrecken sich über das Gebiet von 0° bis 75°, dazu kommen einige Messungen bei −84°. Während bei 25° die Adsorption des Äthylens und des Äthans noch so stark ist, dass bei den in Frage kommenden Belegungsdichten der Äthylen- bzw. Äthandruck im Gasraum noch keine Rolle spielt, muss bei 50° und 75° dieser Restäthylen- bzw. äthandruck schon entsprechend bei der Berechnung berücksichtigt werden. Bei 25° sind die Verhältnisse ebenso wie bei 0° (Tabelle 5).

Tabelle 5.

t'	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	$\Delta \log$	$k_\Delta \cdot 10^3$	$k_i \cdot 10^3$
60	71·1	0·086	086	1·43	1·43
120	57·5	0·178	092	1·53	1·48
180	47·7	0·259	81	1·35	1·44
240	38·7	0·350	91	1·51	1·46
300	31·2	0·444	94	1·56	1·48
360	25·7	0·528	84	1·40	1·47
420	21·1	0·613	85	1·42	1·46
480	17·9	0·685	72	1·20	1·43
540	15·4	0·750	65	1·09	1·39

Tabelle 6.

$t°$	$k \cdot 10^3$	$^1/_2$ W.Z.	
−84	0·25	1200	
0	0·90	350	
25	1·46	205	
50	1·60	165	(nur im Anfang
75	1·28	215	nach der ersten Ordnung

Dagegen weicht bei 50° und noch mehr bei 75° die Reaktionsordnung immer mehr von der ersten Ordnung ab (Fig. 9). Das Bild

zeigt die gemessenen Kurven bei Anwendung äquimolekularer Mengen Äthylen und Wasserstoff, während die Tabelle 6 die Konstanten und die Halbwertszeiten wiedergibt. Die Messung bei 75° lässt sich am besten darstellen mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1\cdot5}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von −84° bis 25° zu, besitzt zwischen 50° und 75° ein Maximum und nimmt von dort an wieder ab. Von dem Übergang in eine andere Reaktionsordnung bei 75°

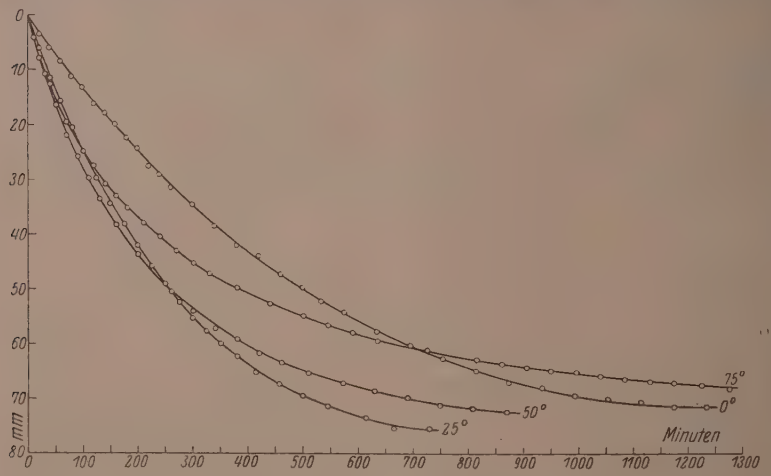


Fig. 9. Hydrierung von Äthylen bei 0°, 25°, 50° und 75° (Tabelle 5 und 6).

soll ebenso wie von der Erörterung des Maximums zunächst abgesehen werden, es soll nur jenes Gebiet betrachtet werden, wo die Reaktion nach der ersten Ordnung verläuft. Dieser Übergang in eine andere Ordnung hängt offenbar mit der veränderten Form der H_2-Isothermen bei höherer Temperatur zusammen. Die Reaktion verläuft auch noch bei −84° nach der ersten Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ergibt sich dann in dem Gebiet zwischen −84° und +25° als sehr klein mit nur etwa 1·6 für 25°, was einer Aktivierungswärme von 2000 cal entspricht (Fig. 10). Dabei sind bei der Kleinheit des Effekts Schwankungen um 500 cal nach oben und unten möglich, bei Anwendung verschiedener Proben der gleichen Kohle.

Derartig niedrige Temperaturkoeffizienten bei heterogenen katalytischen Reaktionen werden gewöhnlich als Temperaturkoeffizienten von Diffusionsvorgängen gedeutet. In diesem Falle würde es sich also um die Diffusion des Wasserstoffs in der Kontaktoberfläche an die aktiven Stellen handeln. Man könnte aber auch an eine andere Erklärungsmöglichkeit denken, auf die mich Herr Prof. Mark aufmerksam gemacht hat. Vor einiger Zeit haben Born und Weisskopf[1]) dargelegt, dass eine Reaktion zwischen zwei Gasen am Kontakt auch eintreten kann ohne eigentliche Aktivierungswärme, wenn nur die beiden Reaktionsteilnehmer sich genügend lange nebeneinander am Kontakt befinden. „Das Überschreiten der Energieschwelle ist unabhängig von der thermischen Energie quantenmechanisch möglich, und

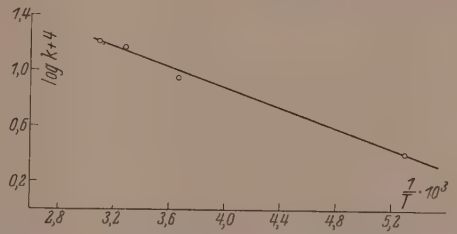


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von —84° bis + 50°.

zwar kann es in einigen Sekunden vor sich gehen, wenn die Entfernung der Anfangslage von der Endlage von der Grössenordnung 0·8 Å ist.“ Nun beträgt die Entfernung zweier Wasserstoffatome des Äthans, von denen je eines an den beiden *C*-Atomen sitzt, im Äthan 2·7 Å. Die Entfernung der beiden Wasserstoffatome im Wasserstoffmolekül ist 0·8 Å. Die Entfernung der Anfangslage von der Endlage beträgt also für ein Wasserstoffatom 0·95 Å. Die Zeit, die ein Molekül Äthylen und ein Molekül Wasserstoff brauchen, bis sie an dem Kontakt miteinander reagieren, ist ausserordentlich gross. Es sind bei dem anfangs beschriebenen Versuch bei 0° zu Beginn des Versuchs bei 78·6 mm Gleichgewichtsdruck $5{\cdot}14 \cdot 10^{19}$ Moleküle Wasserstoff adsorbiert; davon reagieren aber in 1 Sekunde nur $1{\cdot}96 \cdot 10^{16}$ Moleküle, also der tausendste Teil der adsorbierten Wasserstoffmoleküle kommt jeweils in 1 Sekunde zur Reaktion, d. h. aber, die Zeit, die die Äthylen- und Wasserstoffmoleküle nebeneinander am Kontakt verweilen, ist hin-

[1]) Born und Weisskopf, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 206. 1931.

länglich gross, so dass der von Born und Frank bzw. Born und Weisskopf angegebene Reaktionsmechanismus sehr wohl eintreten könnte.

In ähnlicher Weise wie dies hier für Äthylen ausgeführt worden ist, lassen sich kinetische Versuche auch an anderen Oberflächen, aktiver Kohle, Kieselsäuregel und dergleichen, die mit den verschiedensten Metallen beladen sind, durchführen. Dabei kann man die Reaktionskinetik der Hydrierung der verschiedensten Kohlenwasserstoffe untersuchen. Auch Oxydations- und Polymerisationsreaktionen sind auf diese Weise einer Untersuchung zugänglich geworden. Darüber wird später berichtet werden.

Zusammenfassung.

In der vorstehenden Arbeit wurde dargelegt:

1. Die Kinetik der Äthylenhydrierung lässt sich an einem Kontakt, der aus aktiver Kohle mit kleinen Mengen Eisen und Kupfer besteht, bei niedriger Temperatur messend verfolgen.

2. Die Geschwindigkeit der Hydrierung des adsorbierten Äthylens ist nach der ersten Ordnung abhängig vom Wasserstoffdruck und oberhalb einer gewissen Grenze unabhängig von der Äthylenkonzentration in der Oberfläche; unterhalb dieser Grenze wird die Geschwindigkeit von der Äthylenkonzentration abhängig.

3. Aus der Bestimmung dieser Grenze ergibt sich die Möglichkeit, die Zahl der hydrierend wirkenden aktiven Stellen zu ermitteln. Sie ergibt sich von der Grössenordnung 10^{19} pro 1 g Kontakt.

4. Die Temperaturabhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit innerhalb des Gebiets von $-84°$ bis $+50°$ ist sehr klein, und zwar etwa 1·6 für 25°, was einer „Aktivierungswärme" von 2000 cal entsprechen würde.

Herrn Prof. Dr. H. Mark danke ich für sein stetes Interesse an meinen Arbeiten.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I. G. Farbenindustrie A.-G.

August 1931.

Über Alkalihydride.

Von

E. Zintl und **A. Harder.**

(Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 8. 31.)

Darstellung der Alkalihydride. Analyse. Pulverdiagramme. Dichten und Molekularvolumina. Intensität der Röntgeninterferenzen. Grösse des Hydridions H^-. Kristallochemische Verwandtschaft von Lithiumhydrid und Lithiumfluorid.

Im Rahmen einer Arbeit über salzartige und metallische Hydride haben wir die Alkalihydride hinsichtlich ihrer Gitterstruktur genauer untersucht. Sie bilden den Ausgangspunkt einer Reihe von Wasserstoffverbindungen, an denen sich der Übergang von salzartiger zu metallischer Bindung verfolgen lässt[1]).

G. Hägg[2]) wies vor kurzem darauf hin, dass anscheinend die Hydride der Übergangselemente ebenso wie deren Boride, Carbide und Nitride metallische Eigenschaften zeigen, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen mit Metallen, die nicht den Übergangsreihen angehören, die also keine inneren Elektronendefekte aufweisen. Hägg bringt dies damit in Zusammenhang, dass gerade Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff besonders kleine Atomradien (< 1 Å) haben, hebt aber gleichzeitig hervor, dass die Oxyde sich der genannten Regelmässigkeit nicht anschliessen, obwohl der Radius des Sauerstoffatoms kleiner als der des Boratoms ist[3]).

Man wird die Ursache für den von Hägg aufgezeigten „Eigenschaftssprung" darin sehen, dass die Metalle der Übergangsreihen besonders stark ausgeprägte Polarisationseigenschaften besitzen, andererseits Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff geringe Elektronenaffinität aufweisen und in Form ihrer negativen Ionen leicht polarisierbar sind, leichter als die Ionen des Sauerstoffs und anderer Me-

[1]) E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopf, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 1. 1931. E. Zintl und A. Harder, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 47. 1931. [2]) G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 221. 1929. (B) **11**, 433. 1931. (B) **12**, 33. 1931. [3]) r_0 0·60 Å (V. M. Goldschmidt), r_{J^-} 0·97 Å (G. Hägg, Z. physikal. Ch. [B] **11**, 152. 1930).

talloide. Von diesem Gesichtspunkt aus ist zu erwarten, dass di HÄGGsche Regel bei den Hydriden nicht ganz streng zutrifft; Beryllium Magnesium, Zink, Cadmium und Gallium, denen als Ionen starke Po larisationswirkung eigen ist, nehmen in der Tat geringe Mengen Wasser stoff zu metallischen Lösungen auf, wie HÄGG in einer Zusammen stellung schon vermerkte.

Die bisher vorliegenden Versuche zur Bestimmung der Gitter struktur der Alkalihydride sind unbefriedigend. Wie bei vielen in de Literatur beschriebenen Messungen an diesen Stoffen haben di Autoren zwar viel Sorgfalt auf die Darstellung verwendet, die fertige Präparate aber dann vor der Messung der Luft ausgesetzt.

J. M. BIJVOET und A. KARSSEN[1]) haben Lithiumhydrid röntgeno graphisch untersucht; sie benutzten Präparate, die durch Einwirkun der Luftfeuchtigkeit bereits stark zersetzt waren und nach der Be lichtung meist nur mehr 15 bis 20 % Hydrid enthielten. Durch Ver gleich der Aufnahmen verschieden stark zersetzter Präparate elimi nierten sie die Interferenzen der Verunreinigungen, jedoch erhielten sie mit Kupferstrahlung keine reproduzierbare Intensitätsabstufun der Reflexe des Hydrids. Aus ihren Untersuchungen folgt, dass Li thiumhydrid wahrscheinlich Natriumchloridstruktur aufweist (a = 4·10 Å).

Pulverdiagramme von Natriumhydrid haben G. F. HÜTTIG und F. BRODKORB[2]), neuerdings H. HAGEN und A. SIEVERTS[3]) aufge nommen. Die beobachteten Interferenzen sind aber grösstenteils au Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

Darstellung der Alkalihydride[4]).

Fig. 1 zeigt die verwendete Apparatur. Wir beschreiben zunächs die Darstellung der Hydride des Natriums, Kaliums, Ru bidiums und Caesiums, weil die Gewinnung des Lithiumhydrid ein wenig davon abweicht.

Die Hydrierung vollzog sich in einem Rohr R aus Quarz ode Supremaxglas, das durch ein eingelegtes nahtloses Stahlrohr A vo

[1]) J. M. BIJVOET und A. KARSSEN, Akad. Amsterdam Versl. **31**, 49. 192 J. M. BIJVOET, Rec. Trav. chim. **42**, 859. 1923. [2]) G. F. HÜTTIG und F. BRO KORB, Z. anorg. Ch. **161**, 353. 1927. [3]) H. HAGEN und A. SIEVERTS, Z. anorg Ch. **185**, 239. 1929. [4]) Vgl. die Literaturangaben im Handb. d. anorg. Chemi (GMELIN), 8. Aufl., Nr. 20, S. 71 und Nr. 21, S. 160, ferner H. HAGEN und A. SIE VERTS, Z. anorg. Ch. **185**, 239. 1929.

der Einwirkung von Alkalimetalldampf geschützt war. Das Alkalimetall wurde zuerst aus einem Eisenschiffchen *Sch* im Vakuum in das Stahlrohr destilliert, um Verunreinigung des Präparats durch Oxyd oder Hydroxyd auszuschliessen. Der einseitig geschlossene Richtungszylinder aus Eisenblech *B* leitete den Metalldampf in das Rohr *A*.

Wasserstoff wurde in einem grossen Entwickler aus Kalilauge an Nickel elektrolytisch erzeugt und bei 350° über Palladiumasbest geleitet. Das Gas passierte einen gekühlten Tropfenfänger zur Entfernung der Hauptmenge des Wasserdampfes, dann je zwei EMMERLING-Türme mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure, schliesslich zwei grosse U-Röhren mit resublimiertem Phosphorpentoxyd.

Nach längerem Auspumpen wurde durch die Hydrierungsapparatur Wasserstoff geleitet, der durch den gelockerten Schliff S_1 ins Freie trat; wir erhitzten dann mit Hilfe eines elektrischen Ofens das Stahlrohr *A* samt Schiffchen *Sch* und Zylinder *B* längere Zeit auf schwache Rotglut, um Oxyd an den Oberflächen zu entfernen. Das Rohr *A* war vorher schon zwecks Entkohlung mehrere Tage in feuchtem Wasserstoff auf 900° erhitzt worden.

Natrium und Kalium wurden zur Entfernung schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe mehrmals unter Xylol umgeschmolzen und dann möglichst oxydfrei in das Schiffchen *Sch* gebracht. Zur Darstellung von Rubidium und Caesium[1]) füllten wir

[1]) Vgl. F. EPHRAIM und E. MICHEL, Helv. chim. Acta 4, 762. 1921.

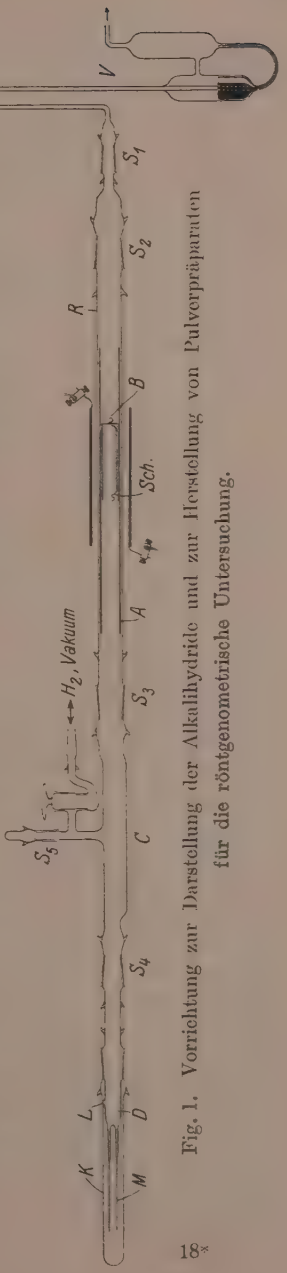


Fig. 1. Vorrichtung zur Darstellung der Alkalihydride und zur Herstellung von Pulverpräparaten für die röntgenometrische Untersuchung.

das Schiffchen mit einem vorher im Vakuum bei 150° getrockneten Gemisch aus den reinen Carbonaten und Magnesiumpulver im Molverhältnis 1:3. Hierauf wurde das Schiffchen langsam im Vakuum erhitzt, und zwar zur Destillation von Natrium und Kalium auf 300° bis 350°, zur Herstellung von Rubidium und Caesium auf 620°; das Alkalimetall kondensierte sich im Innern des Stahlrohres. Nach dem Erkalten zogen wir in strömendem Wasserstoff den Richtungszylinder samt Schiffchen durch den Schliff S_2 heraus, verdrängten die Luft im Manometerventil V wieder durch Wasserstoff und verdampften das Alkalimetall im ruhenden Wasserstoff bei 1 Atm. langsam durch Erhitzen auf 300° bis 400°. Das gebildete Hydrid setzte sich zu beiden Seiten des Ofens meist in Form watteähnlicher Aggregate aus farblosen, feinen Kristallnadeln ab, wie sie auch von anderen Autoren[1]) beschrieben werden. Wird das Metall zu rasch verdampft, so ist die Hydrierung nicht vollständig und es kondensiert sich ein Gemisch von Metall und Hydrid neben dem Ofen. F. Ephraim und E. Michel[2]) erhitzten Rubidium und Caesium im Wasserstoff auf etwa 600° und konnten dabei nicht alles Metall in Hydrid verwandeln. Von Zeit zu Zeit ergänzten wir die Wasserstoffüllung des Rohres R bis zum Druck von 1 Atm. Wenn sich am Manometerventil V innerhalb eines Tages keine Druckabnahme mehr zeigte, wurde durch den geöffneten Schliff S_1 bei strömendem Wasserstoff eine kleine Platinschaufel eingeführt, die an einen langen Glasstab angeschmolzen war. Mit dieser Schaufel brachten wir die Hauptmenge des Hydrids in das Rohr C und eine kleinere Probe weiter an die mit D bezeichnete Stelle. Das Rohr R wurde hierauf entfernt und die Öffnung der Schliffhülse S_3 rasch durch eine Gummikappe mit kleinem Loch verengt, so dass keine Luft dem Wasserstoffstrom entgegen in das Rohr C gelangen konnte. Mit Hilfe eines Glasstabes, der an einem Ende sehr dünn ausgezogen war und durch die Öffnung der Gummikappe bei S_3 eingeführt wurde, beförderten wir das bei D liegende Hydrid in die angeschmolzenen Markschen Glaskapillaren M. S_3 wurde dann durch einen passenden Schliffkonus mit Hahn verschlossen und die Schliffkappe K über den Mark-Röhrchen abgenommen. Der Wasserstoff entwich jetzt durch die kleine Öffnung L, durch die zu Beginn des Versuchs mit dem ganzen Apparat auch das Innere der Kappe K evakuiert worden war, um einer Zer-

[1]) Man vgl. die Mikrophotographien des NaH bei H. Hagen und A. Sieverts, Z. anorg. Ch. **185**, 239. 1929. [2]) F. Ephraim und E. Michel, Helv. chim. Acta **4**, 762. 1921.

trümmerung der dünnwandigen Kapillaren M vorzubeugen. Die MARK-Röhrchen wurden schliesslich mit einer Mikroflamme abgeschmolzen und in Metallträger zur Röntgenaufnahme eingekittet[1]).

Die in C verbliebene Hauptmenge des Hydrids diente zur Analyse. Der Zersetzungskolben Z (Fig. 2) wurde evakuiert, dann mit Wasserstoff gefüllt, bei strömendem Wasserstoff mit seinem Normalschliffkonus S_6 an die Normalschliffhülse S_4 des Rohres C in Fig. 1 angesetzt, das Hydrid mit einer im Wasserstoffstrom durch S_3 eingeführten Platinschaufel in den Kolben befördert und schliesslich der Kolben durch Hahn und Schliff wieder verschlossen.

Zur Darstellung des Lithiumhydrids wurde ein Schiffchen *Sch* (Fig. 1) aus Elektrolyteisen[2]) mit blankem Lithium unter Argon beschickt und dann in das Rohr R eingeschoben. Da geschmolzenes Lithium scheinbar durch Eisen diffundiert und Quarz sehr stark angreift, so wurde bei diesen Versuchen in das Stahlrohr A ein zweites Schutzrohr aus Elektrolyteisen eingeschoben. Die Wasserstoffaufnahme vollzog sich rasch bei 600° und wurde vollständig bei 720°; bei dieser Temperatur ist das Hydrid flüssig [Smp. 680° nach GUNTZ[3])]. Das Schiffchen enthielt nach dem Erkalten vollkommen farbloses, durchsichtiges Hydrid von grobkristallinem Gefüge. Wir schoben das Schiffchen in der oben beschriebenen Weise in das Rohr C, verschlossen den Schliff S_1 durch eine Schliffkappe und pulverten eine kleine Menge des Hydrids mit Hilfe einer durch S_5 eingeführten, etwa 5 mm breiten, rotierenden Stahlfräse[4]); die sackartige Erweiterung des Rohres C an der Unterseite verhinderte das Ausgleiten des Schiffchens bei dieser Operation. Dann wurde das Schiffchen von S_1 aus nach D geschoben, dort gekippt und dann nach C zurückgezogen. Das Pulver blieb bei D liegen, die Hauptmenge des Hydrids blieb im Schiffchen. Die Füllung der MARK-Röhrchen und die Überführung des Schiffchens mit Hydrid in den Analysenkolben geschah weiter wie oben.

Analyse der Hydride. (Unter Mitarbeit von E. HUSEMANN.)

Zur Analyse bedienten wir uns der schon von K. MOERS[5]) benutzten volumenometrischen Bestimmung des Wasserstoffs, der sich bei Einwirkung von Wasser entwickelt; die entstehende Lauge wurde

[1]) Siehe E. ZINTL, A. HARDER und S. NEUMAYR, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 92. 1931. [2]) Der I. G. Farbenindustrie, Bitterfeld, und Herrn Dr. SUCHY danken wir für die Überlassung von Elektrolyteisen. [3]) GUNTZ, C. r. **123**, 694. 1896. [4]) Vgl. E. ZINTL, A. HARDER und S. NEUMAYR, loc. cit. [5]) K. MOERS, Z. anorg. Ch. **113**, 179. 1920.

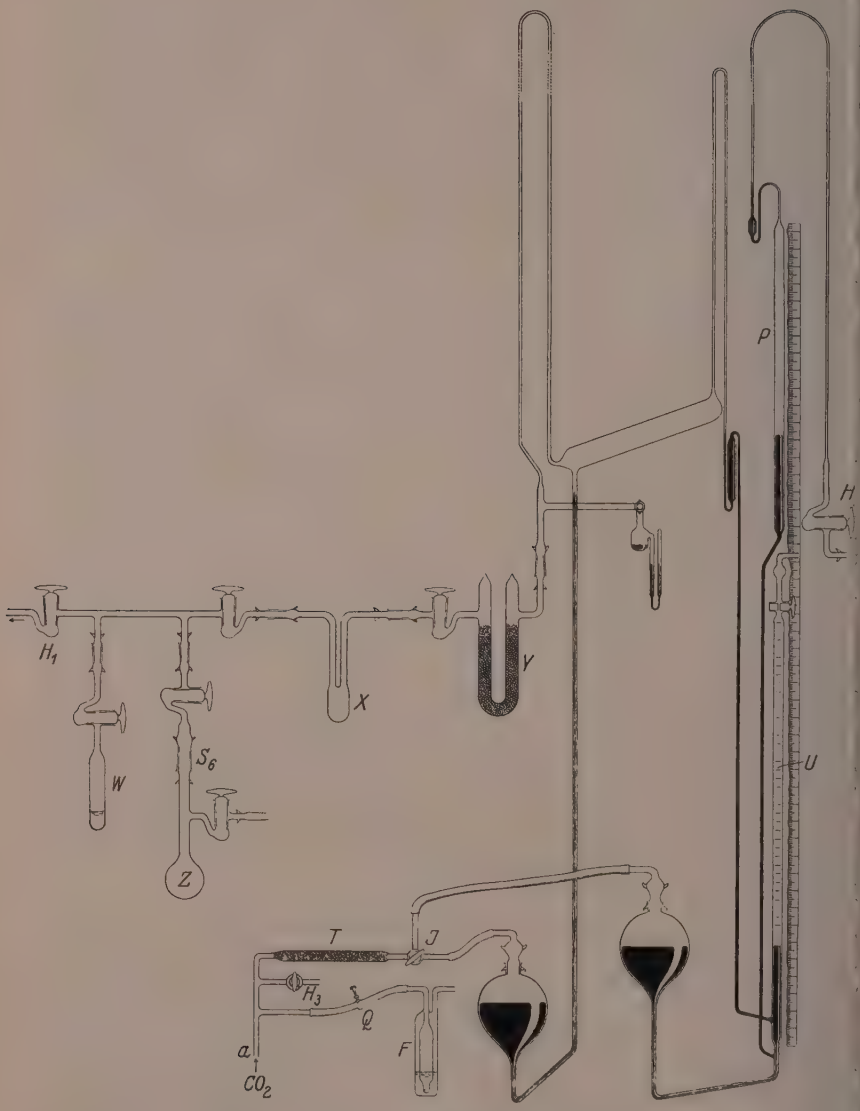


Fig. 2. Apparat zur Analyse von Hydriden.

titriert. Wir haben bei dieser Gelegenheit einen Apparat benutzt, der eine genaue Gasmessung mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit ermöglicht, der aber offene Quecksilberwannen[1]) und Berührung des Quecksilbers mit Gummi vermeidet. Fig. 2 zeigt diese Anordnung.

Durch H_1 kann evakuiert werden, W enthält im Vakuum ausgekochtes, luftfreies Wasser. Man lässt langsam Wasserdampf unter Eiskühlung auf das Hydrid in Z einwirken. Der entwickelte Wasserstoff wird mit der ANTROPOFF-Pumpe durch eine mit fester Kohlensäure gekühlte Vorlage X und ein Phosphorpentoxydrohr Y abgesaugt und in der Bürette U gesammelt. Man treibt das Quecksilber in der Pumpe hoch mit Hilfe einer Kohlensäurebombe, die bei a angeschlossen ist.

Die Waschflasche F dient als Blasenzähler zur Regelung des Gasstromes vor Beginn des Versuchs (der Quetschhahn Q wird dann geschlossen); im Rohr T befindet sich Chlorcalcium zwischen Wattepfropfen zur Trocknung der Kohlensäure, die mit dem Quecksilber in Berührung kommt.

Mit der Bürette kommuniziert das Barometerrohr P, das vor dem Versuch durch Hahn H_2 evakuiert wird. Man drückt dann Quecksilber aus der rechten Vorratskugel hoch, so dass das Barometerrohr sich vollständig füllt und öffnet hierauf den weitgebohrten Metallhahn H_3; eine kleine Menge Quecksilber bleibt in dem U-Rohr am oberen Ende des Barometerrohres und schliesst es gegen den Hahn ab.

Während des Betriebs muss lediglich der Metallhahn H_3 geöffnet und geschlossen werden. Sammelt sich nach einiger Zeit zu viel Quecksilber in der rechten Vorratskugel, so wird es mit Kohlensäure nach Umstellung des Dreiwegehahns J durch den Pumpenkörper wieder in die linke Kugel zurückbefördert, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen. Ist dabei noch Gas in der Pumpe, so empfiehlt es sich, das Steigrohr der linken Kugel ganz mit Quecksilber gefüllt zu halten, damit keine Gasblasen vom rücklaufenden Quecksilber mitgenommen werden. Bei dieser Operation füllt sich auch jedesmal das Barometerrohr wieder mit Quecksilber, so dass eingedrungene Gasspuren entfernt werden.

Die Verbindung der Bürette mit einem Barometerrohr wurde bereits von H. S. BOOTH[2]) angegeben. Sie hat den Vorteil, dass sich auch

[1]) Vgl. auch F. HENRICH und W. HEROLD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2047. 1927. [2]) H. S. BOOTH, Ind. eng. Chem. **2**, 182. 1930.

kleinere Gasmengen unter vermindertem Druck genau messen lassen. Wir bestimmten bei jeder Analyse das Gasvolumen bei verschiedenen Drucken; eine Millimeterskala auf Spiegelglas diente zur Längenmessung.

Zur Kontrolle der Arbeitsweise wurde eine dünnwandige Glaskugel mit vakuumdestilliertem Kaliummetall im evakuierten Kolben M durch Schütteln zertrümmert. Bei Einwirkung von Wasserdampf entstanden 42·10 cm³ H_2 (0°, 760 mm) = 0·003084 Grammatome Wasserstoff. Die Titration der Lauge im Kolben ergab 0·003090 Grammatome Kalium. Differenz 0·2 %.

Tabelle 1.

	cm³ H_2 red.	Milligramm-Atome H_2	Milligramm-Atome Metall	MeH_x $x=$
LiH	149·89	13·38	6·78	0·973
NaH	35·86	3·20	1·61	0·988
KH	136·64	12·19	6·06	1·012
RbH	34·25	3·06	1·54	0·987
CsH	7·92	0·707	0·367	0·926[1]

Tabelle 1 gibt Analysendaten für die zur röntgenographischen Untersuchung verwendeten Hydridpräparate.

Pulverdiagramme.

Die Aufnahmen wurden mit Kupfer-K-Strahlung unter Vorschaltung von Nickelfolien zur Absorption der β-Komponente ausgeführt. Die Präparate wurden bei der Belichtung gedreht, was sich insbesondere bei dem grobkristallinen Lithiumhydrid zur Erzielung gleichmässig geschwärzter Linien als notwendig erwies. Zur Eichung der Kameras diente reines Natriumchlorid [$a = 5{\cdot}626$ Å nach V. M. Goldschmidt[2])] und reinstes Silber [$a = 4{\cdot}078$ Å nach T. Barth und G. Lunde[3])]; letzteres verdanken wir Herrn Prof. Hönigschmid in München.

Sämtliche Alkalihydride verfärbten[4]) sich leicht im Röntgenlicht: Natriumhydrid wurde wie Kochsalz deutlich gelb, Kalium- und Ru-

[1]) Die Analysenprobe war in eine Glaskugel eingeschmolzen worden, wobei geringe Zersetzung eintrat. [2]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VIII, S. 142. 1927. [3]) T. Barth und G. Lunde, Z. physikal. Ch. **121**, 78. 1926. [4]) Vgl. auch Elster und Geitel, Physikal. Z. **11**, 257. 1910.

bidiumhydrid wurden blau, Caesiumhydrid nahm eine graugrüne Färbung an. Wir beobachteten, dass diese Färbungen, die wahrscheinlich von analytisch kaum nachweisbaren Mengen freien Metalls herrühren, nach der Exposition wieder langsam verschwanden.

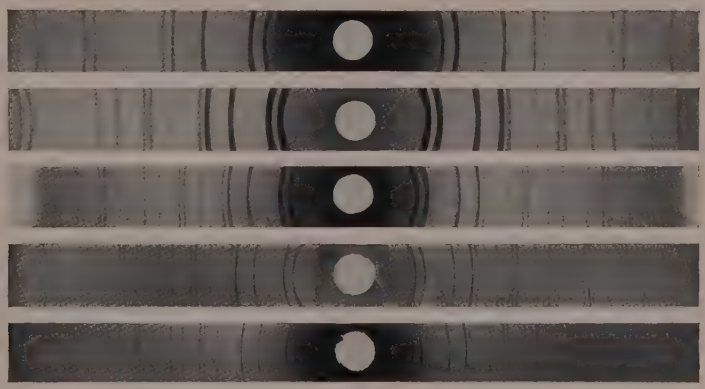


Fig. 3. Debye-Scherrer-Aufnahmen der Alkalihydride.

Einige Aufnahmen sind in Fig. 3 wiedergegeben. Rubidiumhydrid verursachte eine erhebliche Allgemeinschwärzung des Films, was aber die genaue Vermessung nicht beeinträchtigte.

Die Tabellen 2 bis 6 geben die Resultate der Auswertungen. Von sämtlichen Hydriden wurden mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Präparaten hergestellt, die aber alle völlig übereinstimmten.

Tabelle 2. Lithiumhydrid. Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·7 mm.

Nr.	$2r$	ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$	
				gef.	ber.
1	38·8	19·05	1 1 1	0·106	0·106
2	45·0	22·15	2 0 0	0·142	0·142
3	65·1	32·20	2 2 0	0·284	0·284
4	78·1	38·70	3 1 1	0·391	0·391
5	82·2	40·75	2 2 2	0·426	0·426
6	98·4	48·85	4 0 0	0·567	0·568
7	111·0	55·15	3 3 1	0·673	0·674
8	115·4	57·35	4 2 0	0·709	0·710
9	135·7	67·50	4 2 2	0·854	0·852

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}03550\,(h^2 + k^2 + l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}084 \pm 0{\cdot}001$ Å[1]).

[1]) Mittlerer Fehler des Mittelwertes.

Sämtliche Alkalihydride kristallisieren demnach kubisch, und zwar mit flächenzentriertem Translationsgitter, da die Reflexe mit gemischten Indices fehlen. Streng genommen lässt sich die letzte Aussage nur für Lithiumhydrid machen, da das Streuvermögen des Wasserstoffs gegenüber den höheren Alkalimetallen zu klein ist.

Tabelle 3. Natriumhydrid. Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 1·0 mm.

Nr.	$2r$	ϑ	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta$	
					gef.	ber.
1	32·7	15·85	sst	111	0·075	0·075
2	37·8	18·40	st	200	0·100	0·100
3	54·0	26·50	m—st	220	0·199	0·199
4	64·1	31·55	m—st	311	0·274	0·274
5	67·2	33·10	s	222	0·298	0·298
6	79·3	39·15	ss	400	0·399	0·398
7	87·8	43·40	s—m	331	0·472	0·473
8	90·7	44·85	s—m	420	0·497	0·497
9	102·1	50·55	s—m	422	0·596	0·597
10	111·0	55·00	s—m	511+333	0·671	0·672
11	127·1	63·05	ss	440	0·795	0·796
12	138·8	68·90	m	531	0·870	0·870
13	143·3	71·15	m	600+442	0·896	0·895

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}02487\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}880 \pm 0{\cdot}001$ Å.

Tabelle 4. Kaliumhydrid. Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·5 mm.

Nr.	$2r$	ϑ	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta$	
					gef.	ber.
1	27·7	13·60	sst	111	0·055	0·055
2	32·1	15·80	st	200	0·074	0·073
3	45·5	22·50	st	220	0·146	0·146
4	53·8	26·65	st	311	0·201	0·200
5	56·3	27·90	s—m	222	0·219	0·219
6	65·9	32·70	s	400	0·292	0·292
7	72·6	36·05	m	331	0·346	0·346
8	74·7	37·10	m	420	0·364	0·364
9	83·3	41·40	s—m	422	0·437	0·437
10	89·6	44·55	m	511+333	0·492	0·492
11	100·1	49·80	ss	440	0·583	0·583
12	106·6	53·05	m	531	0·639	0·638
13	108·6	54·05	s—m	600+442	0·655	0·656
14	117·8	58·65	s—m	620	0·729	0·729
15	124·9	62·20	s—m	533	0·783	0·784
16	127·6	63·55	s—m	622	0·802	0·802

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}01822\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 5{\cdot}700 \pm 0{\cdot}001$ Å.

Tabelle 5. Rubidiumhydrid. Kameradurchmesser 114·6 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·7 mm.

Nr.	$2r$	ϑ	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta$	
					gef.	ber.
1	52·2	12·68	st	111	0·048	0·049
2	60·4	14·73	sst	200	0·065	0·065
3	85·8	21·10	st	220	0·130	0·130
4	101·2	24·96	sst	311	0·178	0·179
5	105·8	26·12	s	222	0·194	0·195
6	124·0	30·69	s	400	0·260	0·260
7	136·0	33·70	m	331	0·308	0·309
8	139·8	34·65	m	420	0·323	0·325
9	155·6	38·63	s—m	422	0·390	0·390
10	167·0	41·49	m	511+333	0·439	0·439
11	185·5	46·14	ss	440	0·520	0·520
12	196·8	48·98	m	531	0·569	0·569
13	200·3	49·86	s—m	600+442	0·584	0·585
14	215·7	53·75	s—m	620	0·650	0·650
15	227·7	56·75	s	533	0·699	0·699
16	231·7	57·75	s	622	0·715	0·715
17	248·9	62·05	ss	444	0·780	0·780
18	263·3	65·65	m	711+551	0·830	0·829
19	267·9	66·80	m	640	0·845	0·845
20	291·3	72·65	m	642	0·911	0·910

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}01625\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 6{\cdot}037 \pm 0{\cdot}002$ Å.

Tabelle 6. Caesiumhydrid. Kameradurchmesser 114·6 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 1·0 mm.

Nr.	$2r$	ϑ	Int.	hkl	$\sin^2\vartheta$	
					gef.	ber.
1	50·3	12·08	m	111	0·044	0·044
2	57·9	14·00	sst	200	0·059	0·058
3	81·6	19·95	st	220	0·116	0·117
4	96·3	23·65	sst	311	0·161	0·160
5	100·5	24·70	s	222	0·175	0·175
6	117·2	28·90	m	400	0·234	0·233
7	128·5	31·73	st	331	0·277	0·277
8	132·2	32·65	st	420	0·291	0·291
9	146·5	36·25	m—st	422	0·350	0·350
10	156·7	38·83	st	511+333	0·393	0·393
11	173·5	43·03	ss	440	0·466	0·466
12	183·5	45·55	m—st	531	0·510	0·510
13	186·9	46·40	m	600+442	0·524	0·525
14	200·3	49·75	m—s	620	0·583	0·583
15	210·4	52·30	s	533	0·626	0·627
16	214·0	53·20	s	622	0·641	0·641
17	228·0	56·70	ss	444	0·699	0·699
18	239·3	59·55	m	711+551	0·743	0·743
19	242·8	60·43	s	640	0·757	0·758
20	259·5	64·60	s—m	642	0·816	0·816

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}01457\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 6{\cdot}376 \pm 0{\cdot}001$ Å.

Die von Bijvoet und Karssen[1]) angegebene Gitterkonstante des Lithiumhydrids $a = 4{\cdot}10$ Å kommt unserem Wert $4{\cdot}084$ Å nahe. Dagegen lässt sich in dem von Hüttig und Brodkorb[2]) beschriebenen Diagramm des Natriumhydrids keine Linie mit Sicherheit dem Natriumhydrid zuordnen; die $\sin^2\vartheta$-Werte fallen mit denen in unserer Tabelle 2 auch unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit nicht zusammen. In der von Hagen und Sieverts[3]) vermessenen Aufnahme des Natriumhydrids rühren vielleicht nur die beiden schwächsten Interferenzen von *NaH* her; sie würden jedoch eine um 2% zu hohe Gitterkonstante ergeben.

E. A. Hylleraas[4]) führte vor kurzem eine wellenmechanische Berechnung der Gitterenergie und Gitterkonstanten des Lithiumhydrids ohne verfügbare Hilfsgrössen durch und fand für a den Näherungswert $4{\cdot}42$ Å. Das Ergebnis ist als bedeutender Erfolg der neueren Gittertheorie zu verzeichnen, wenn auch das letztgenannte Resultat noch um 8% zu hoch ist. H. Bode[5]) glaubte aus Dichtemessungen am Lithiumhydrid auf eine Gitterkonstante schliessen zu können, die dem wellenmechanischen Ergebnis näher kommt; wir müssen aber auf Grund unserer Versuche annehmen, dass die Messungen Bodes ungenau ausfielen, weil die Präparate nicht vor dem Zutritt der Luft geschützt wurden.

Dichten und Molekularvolumina.

In der Tabelle 7 ist nach

$$n = \frac{a^3 \cdot D}{M \cdot 1{\cdot}65} \cdot 10^{24}$$

die Anzahl der „Moleküle" n pro Elementarzelle der Hydride angegeben. Für die Dichten D sind die offensichtlich sorgfältigen Mes-

Tabelle 7.

	a	D	n	D_{ber} $(n = 4)$	Molvol.
LiH	4·084	0·816	4·24	0·77	10·3
NaH	4·880	1·38	4·05	1·36	17·6
KH	5·700	1·47	4·11	1·43	28·1
RbH	6·037	2·60	4·01	2·59	33·3
CsH	6·376	3·42	4·01	3·41	39·3

[1]) Bijvoet und Karssen, Akad. Amsterdam Versl. **31**, 49. 1922. J. M. Bijvoet, Rec. Trav. chim. **42**, 859. 1923. [2]) Hüttig und Brodkorb, Z. anorg. Ch. **161**, 353. 1927. [3]) Hagen und Sieverts, Z. anorg. Ch. **185**, 239. 1929. [4]) E. A. Hylleraas, Z. Physik **63**, 771. 1930. [5]) H. Bode, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 99. 1931.

sungen von M. Proskurnin und J. Kasarnowsky[1]) an *NaH*, *KH*, *RbH* und *CsH* benutzt, im Falle des Lithiumhydrids wurde die Bestimmung von K. Moers[2]) herangezogen.

Aus der Tabelle geht zweifellos hervor, dass sämtliche Alkalihydride pro Elementarkörper je 4 Atome Metall und Wasserstoff enthalten. Damit berechnen sich die in den beiden letzten Spalten angeführten Dichten und Molekularvolumina[3]) für etwa 20°.

Intensität der Röntgeninterferenzen.

Die Intensität der Röntgenreflexe des Lithiumhydrids wurde mit dem Registrierphotometer bestimmt; Tabelle 8 gibt die Resultate. Unter Vernachlässigung von Absorption und Wärmebewegung ist die Intensität

$$I \text{ proportional } Z \cdot \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta \cdot \cos\vartheta} \cdot S^2 = Z \cdot P \cdot S^2,$$

wo Z = Flächenhäufigkeit, S = Strukturamplitude bedeuten. In der letzten Spalte der Tabelle 8 sind die gemessenen Intensitäten durch $Z \cdot P$ dividiert; die Werte dieser Spalte müssen also den Werten für S^2 der einzelnen Reflexe parallel laufen.

Tabelle 8.

hkl	I_{phot}	$P \cdot Z$	$\frac{I_{\text{phot}}}{P \cdot Z}$
111	11·0	64·8	0·17
200	20·5	34·5	0·60
220	10·5	29·5	0·36
311	7·0	41·3	0·17
222	3·5	12·7	0·28
400	1·5	8·2	0·18
331	3·0	35·0	0·09
420	4·0	37·1	0·11

Strukturtheoretisch bestehen die beiden Möglichkeiten des *NaCl*- und *ZnS*-Gitters für Lithiumhydrid.

Für ein *NaCl*-Gitter wird:

$S^2 = (F_{Li} + F_H)^2$, wenn $h+k+l$ gerade,

$S^2 = (F_{Li} - F_H)^2$, wenn $h+k+l$ ungerade.

[1]) M. Proskurnin und J. Kasarnowsky, Z. anorg. Ch. **170**, 301. 1928. [2]) K. Moers, Z. anorg. Ch. **113**, 179. 1920. [3]) Über Gesetzmässigkeiten der Molekularvolumina salzartiger Hydride vgl. W. Biltz, Z. anorg. Ch. **174**, 42. 1928.

Für ein *ZnS*-Gitter gilt:
$S^2=(F_{Li}+F_H)^2$, wenn $h+k+l$ durch 4 teilbar,
$S^2=(F_{Li}-F_H)^2$, wenn $h+k+l$ gerade und nicht durch 4 teilbar,
$S^2=F_{Li}^2+F_H^2$, wenn $h+k+l$ ungerade.

Vergleicht man die Werte der letzten Spalte in Tabelle 9 bei benachbarten Linien, so sollte für ein *ZnS*-Gitter die Abstufung gelten:

$$S^2_{h+k+l=4n} > S^2_{h+k+l=4n+1} > S^2_{h+k+l=4n+2},$$

für ein *NaCl*-Gitter:

$$S^2_{h+k+l=2n} > S^2_{h+k+l=2n+1}.$$

Der Vergleich lehrt, dass Lithiumhydrid ein *NaCl*-Gitter hat, ein Ergebnis, das schon von Bijvoet und Karssen[1]) wahrscheinlich gemacht wurde. Die Autoren konnten aber mit *Cu-K*-Strahlung keine reproduzierbaren Intensitäten erhalten, da ihre Hydridpräparate weitgehend zersetzt waren. Bei unseren Aufnahmen zeigten sich niemals merkliche Schwankungen in der Intensitätsabstufung.

Die Ionen Li^+ und H^- haben je zwei Elektronen. Wenn lediglich die Elektronenzahl für das Streuvermögen massgebend wäre, so müssten alle Reflexe mit ungerader Indicessumme ausgelöscht sein; (111) ist aber z. B. die zweitstärkste Interferenz im Diagramm. Es handelt sich hier um den gleichen Effekt, wie ihn z. B. P. Debye und P. Scherrer[2]) am Natriumfluorid, W. Gerlach und O. Pauli[3]) am Magnesiumoxyd, H. Mark und S. Tolksdorf[4]) am Strontiumchlorid beobachteten und wie er vor allem durch einen individuellen Abfall des Streuvermögens F einer jeden Partikelsorte mit wachsendem ϑ seine Erklärung findet. Beim Lithiumhydrid, das sich aus ganz leichten Atomen aufbaut, ist diese Individualität besonders stark ausgeprägt; an diesem extremen Fall wird man die wellenmechanische Theorie des atomaren Streuvermögens und der Wechselwirkung der Ionen im Gitter am besten experimentell prüfen können.

Gelegentlich wird in der Literatur unter Hinweis auf die Arbeit von Bijvoet und Karssen die Meinung vertreten, die Lage der Wasserstoffteilchen im Gitter des Lithiumhydrids lasse sich röntgenographisch überhaupt nicht feststellen. G. F. Hüttig[5]) hat dies angeführt als Stütze für die Ansicht, die Hydridionen seien im Gitter wenigstens

[1]) Bijvoet u. Karssen, loc. cit. [2]) P. Debye u. P. Scherrer, Physikal. Z. **19**, 474. 1918. [3]) W. Gerlach u. O. Pauli, Z. Physik **7**, 116. 1921. [4]) H. Mark u. S. Tolksdorf, Z. Physik **33**, 681. 1925. [5]) Vgl. G. F. Hüttig u. A. Krajewski, Z. anorg. Ch. **141**, 133. 1924. G. F. Hüttig, Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **18**, 1. 1924).

zum Teil frei beweglich und würden erst bei tiefer Temperatur ortsfest gebunden. Die Röntgendaten liefern jedoch kein Argument zugunsten dieser Auffassung. Im Falle einer ungeordneten Verteilung der Wasserstoffpartikeln innerhalb eines flächenzentrierten Lithiumgitters sollten die Werte der letzten Spalte von Tabelle 8 mit zunehmendem Glanzwinkel kontinuierlich abnehmen. Aus der Tatsache, dass Natriumchlorid ein Kationenleiter[1]) ist, und aus den Vorstellungen von K. Fajans[2]) und A. Reis[3]) über den Mechanismus der Auflockerung von Kristallgittern[4]), könnte man im Gegenteil erwarten, dass ein Platzwechsel der Lithiumionen leichter stattfindet als eine Diffusion der leicht polarisierbaren Hydridionen. Wasserstoff hat eine im Vergleich zu den Halogenen sehr kleine Elektronenaffinität und andererseits scheint nach K. Moers[5]) der Leitfähigkeitssprung des Lithiumhydrids am Schmelzpunkt kleiner als bei den Alkalihalogeniden zu sein; auch dies liesse nach G. v. Hevesy[6]) auf kationische Leitung schliessen.

Für *NaH*, *KH*, *RbH* und *CsH* erübrigt sich eine ausführliche Diskussion der Intensitäten; hier liefert das leichte Hydridion praktisch keinen Beitrag mehr. *NaCl*-Struktur muss hier aus Analogiegründen angenommen werden. *CsCl*-Struktur etwa für *CsH* ist auszuschliessen; sie würde keine Auslöschungen fordern, wenn die Indices gemischt sind.

Grösse des Hydridions.

Mit Hilfe der Ionenradien von V. M. Goldschmidt[7]) sind in Tabelle 9 die Wirkungsradien r_{H^-} des Hydridions in den Alkalihydriden berechnet.

Tabelle 9.

	a	r_{M^+} (Goldschmidt)	r_H
LiH	4·084	0·78	1·26
NaH	4·880	0·98	1·46
KH	5·700	1·33	1·52
RbH	6·037	1·49	1·53
CsH	6·376	1·65	1·54

[1]) Vgl. insbesondere C. Tubandt, H. Reinhold und G. Liebold. Z. anorg. Ch. **197**, 237. 1931. [2]) K. Fajans, Z. Krist. **61**, 18. 1925. [3]) A. Reis, Z. Physik **24**, 353. 1927. [4]) Man vgl. hierüber die zusammenfassende Darstellung bei G. v. Hevesy, Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) **24**, 263. 1928. [5]) K. Moers, Z. anorg. Ch. **113**, 207. 1920. [6]) G. v. Hevesy, Z. physikal. Ch. **101**, 337. 1922. [7]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII. 1926.

Aus den Angaben von Bijvoet und Karssen über Lithiumhydrid hat V. M. Goldschmidt[1]) schon 1926 $r_{H^-} = 1{\cdot}27$ Å abgeleitet.

Mit zunehmender Grösse des Kations nähert sich r_H einem Grenzwert in der Nähe von 1·54 Å, der vielleicht als Wirkungsradius des nur wenig beeinflussten Hydridions im Gitter gelten kann.

M. Proskurnin und J. Kasarnowsky[2]) haben aus Dichtemessungen unter Annahme von *NaCl*-Struktur bereits Radienwerte für H^- abgeleitet, die mit unseren Ergebnissen nahe übereinstimmen.

V. M. Goldschmidt[3]) hat gezeigt, dass die Partikelabstände sich mit abnehmender Koordinationszahl gesetzmässig verringern und etwa beim Übergang von Zwölferkoordination zu einem zweiatomigen Gasmolekül ungefähr um 30 % abnehmen. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, die Gitterabstände der festen Alkalihydride zu vergleichen mit den bandenspektroskopischen Ergebnissen an Alkalihydridmolekülen. R. Mecke[4]) gibt in einer Zusammenfassung als Kernabstand des *NaH* den Wert 1·80 Å. Im Kristall ist er nach unseren Messungen 2·44 Å; der Unterschied beträgt 26 %. Ferner sinkt in einer Periode des Systems der Kernabstand gasförmiger Hydride nach R. Mecke infolge der zunehmenden Kernladung so gut linear mit der Ordnungszahl, dass man bei noch unbekannten Hydriden die spektroskopischen Daten gut abschätzen kann. Aus den Werten für *FH*, *OH*, *NH*, *CH* und *BeH* lässt sich für *LiH* ziemlich sicher ein Kernabstand von 1·34 Å extrapolieren, der um 34 % kleiner ist als der Partikelabstand im Kristall.

Kristallochemische Verwandtschaft von Lithiumhydrid und Lithiumfluorid.

Durch die Arbeiten von W. Nernst[5]), K. Moers[6]), K. Peters[7]) und D. C. Bardwell[8]) ist der Salzcharakter der Alkalihydride und die Existenz des negativen Wasserstoffions bewiesen worden. Die Analogie der Alkalihydride mit den Alkalihalogeniden hinsichtlich des

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII. 1926. [2]) M. Proskurnin und J. Kasarnowsky, Z. anorg. Ch. **170**, 301. 1928. [3]) V. M. Goldschmidt, Trans. Farad. Soc. (6) **25**, 253. 1929. [4]) R. Mecke, Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) **21**, 542. 1929. Z. Physik **42**, 390. 1927. [5]) W. Nernst, Z. Elektrochem. **26**, 323. 1920. [6]) K. Moers, Z. anorg. Ch. **113**, 179. 1920. [7]) K. Peters, Z. anorg. Ch. **131**, 140. 1923. [8]) D. C. Bardwell, J. Am. chem. Soc. **44**, 2499. 1922.

Aussehens, der Schmelzpunkte und Bildungswärmen erstreckt sich nach den Resultaten der vorangehenden Abschnitte auch auf den Gitterbau. Weitere Verfolgung der Analogie führt zur Frage nach dem Grad kristallochemischer Verwandtschaft zwischen den Hydriden und Halogeniden, wie er sich abnehmend in lückenloser und begrenzter Mischkristallbildung, Schichtkristallbildung und orientierter Ausscheidung kundgibt.

Schon die Tatsache, dass von den Caesiumhalogeniden nur das Fluorid gleich dem Hydrid bei gewöhnlicher Temperatur ein Steinsalzgitter hat, weist auf eine engere Verwandtschaft der Hydride mit den entsprechenden Fluoriden hin. Der Wirkungsradius des Hydridions bewegt sich nach unseren Messungen zwischen 1·26 und 1·54 Å, und in diesen Bereich fällt auch der als Ausgangspunkt der Radienbestimmung von V. M. Goldschmidt zu 1·33 Å festgesetzte Radius des Fluorions, während der des Chlorions mit 1·81 Å schon erheblich grösser ist. Man kann daher erwarten, dass kristallochemische Verwandtschaftsbeziehungen der Hydride besonders zu den entsprechenden Fluoriden bestehen.

Lithiumhydrid und Lithiumfluorid unterscheiden sich im Partikelabstand nur um 1·5% [$a_{LiF} = 4{\cdot}019$ Å[1])]. Wir schmolzen die beiden Salze unter Wasserstoff zusammen (Hydrierung von Lithium in Gegenwart von Lithiumfluorid, schliesslich bei 900°; Apparat wie oben beschrieben) und stellten Pulverphotogramme des Präparats her. Tabelle 10 gibt die Auswertung.

Lithiumhydrid und Lithiumfluorid mischen sich danach nicht vollständig, weil die Linien beider Salze noch getrennt auftreten. Zum Vergleich sind in den beiden rechten Spalten der Tabelle 10 die $\sin^2\vartheta$-Werte für reines *LiF* und *LiH* angeführt. Die letzteren stammen aus einer von uns hergestellten Aufnahme des reinen Lithiumfluorids, die $a = 4{\cdot}021$ Å in guter Übereinstimmung mit dem Ottschen Resultat ergab. Für *LiH* in der Mischung ist $a = 4{\cdot}087$ Å, was bis auf drei Einheiten der dritten Dezimale mit der Konstante des reinen Hydrids übereinstimmt. Dagegen ist das Muster der Fluoridlinien bei der Mischung deutlich etwas verengt; es ergibt sich $a = 4{\cdot}039$ Å. Die Differenz gegen das reine Fluorid ist nicht gross, übersteigt jedoch unseren Messfehler. Wir halten es daher für wahrscheinlich, dass das Lithiumfluorid Lithiumhydrid unter Mischkristallbildung aufzunehmen

[1]) H. Ott, Z. Krist. **63**, 222. 1926.

Tabelle 10. Lithiumhydrid-Lithiumfluoridschmelze. Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·35 mm.

Nr.	$2r$	ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$			
				Mischung *LiH-LiF*		ber. für	
				gef.	ber.	*LiF*	*LiH*
1	38·9	19·27	111	0·109	0·109	0·110	
2	45·3	22·47	200	0·146	0·145	0·147	
3	65·5	32·57	220	0·290	0·290	0·293	
4	77·5	38·57	311	0·389	0·390		0·391
5	78·6	39·12	311	0·398	0·399	0·403	
6	81·6	40·62	222	0·424	0·425		0·426
7	82·8	41·22	222	0·435	0·436	0·440	
8	99·6	49·62	400	0·581	0·581	0·586	
9	110·6	55·12	331	0·673	0·674		0·674
10	112·5	56·07	331	0·689	0·689	0·696	
11	115·0	57·32	420	0·709	0·709		0·710
12	117·4	58·52	420	0·728	0·726	0·733	
13	135·5	67·57	422	0·855	0·851		0·852
14	138·5	69·07	422	0·872	0·871	0.879	

LiF in der Mischung:
$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}03629\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}039 \pm 0{\cdot}003$ Å.
Reines *LiF*: $a = 4{\cdot}021$ Å[1]).

LiH in der Mischung:
$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}03545\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}087 \pm 0{\cdot}003$ Å.
Reines *LiH*: $a = 4{\cdot}084$ Å.

vermag, wobei die Gitterkonstante des Fluorids etwas grösser wird, entsprechend den grösseren Dimensionen des Hydridgitters[2]).

Die Mischung bestand nach Ausweis der Analysendaten aus 27 Molproz. Fluorid und 73 Molproz. Hydrid von der Zusammensetzung $LiH_{0{\cdot}985}$.

An einigen Aufnahmen grobgepulverter Hydrid-Fluoridmischung machten wir nun die Beobachtung, dass jeder Verstärkung auf einer ungleichmässig geschwärzten Fluoridinterferenz eine solche Verstärkung der gleichindizierten Hydridlinie entsprach. Dies ist nur möglich, wenn Hydrid und Fluorid in den Teilchen gleiche kristallographische Orientierung aufweisen. Die erstarrte Schmelze war porzellan-

[1]) Kontrollbestimmung mit dem Ausgangsmaterial in der gleichen Kamera.
[2]) Nach der Mischungsregel (L. Vegard, Z. Physik 5, 393. 1921) würde sich aus den Gitterkonstanten ein Molverhältnis *LiF*:*LiH* wie etwa 7:3 im Mischkristall berechnen. Wir beabsichtigen, eine genauere Nachprüfung vorzunehmen, sobald uns die nötigen Einrichtungen zur Verfügung stehen.

artig trübe, sah bei mässiger Vergrösserung homogen aus, opalisierte sehr stark und liess sich (unter völligem Luftausschluss) sehr leicht nach Würfelflächen spalten. Von solchen Spaltstücken (Kantenlänge 1 bis 2 mm) stellten wir Drehdiagramme um [1 0 0] her unter Verwendung eines später zu beschreibenden Geräts, das die röntgenographische Vermessung luftempfindlicher Einkristalle ermöglicht. Die Aufnahmen stellen eine Überlagerung der Schichtliniendiagramme von *LiF* und *LiH* um [1 0 0] dar: Lithiumhydrid und Lithiumfluorid zeigen die Erscheinung der Parallelverwachsung, sie bilden vermutlich Schichtkristalle bei der gemeinsamen Ausscheidung aus der Schmelze.

Es besteht also kristallochemische Verwandtschaft zwischen Lithiumhydrid und Lithiumfluorid, sie ist aber trotz der grossen Ähnlichkeit der Partikelabstände nicht eine solche höchsten Grades und lässt auf Unterschiede in der Feldwirkung der Ionen H^- und F^- schliessen. Nach H. G. Grimm[1]) ist ausser der Gleichheit des chemischen Bautyps und des Gittertyps der Kristalle vor allem die Grösse und der periphere Bau der Ionen für ihre gegenseitige Vertretbarkeit massgebend. Ionen vom Helium- und Neontyp, wie sie hier in H^- und F^- vorliegen, vertreten sich nach unseren bisherigen Kenntnissen teilweise gar nicht, teils erst bei hoher Temperatur, hoher Valenzbetätigung oder in grossen Molekülen.

Schichtkristallbildung, wie sie bei *LiH* und *LiF* vorliegen dürfte, ist entsprechend den Untersuchungen von Th. V. Barker[2]) nach H. G. Grimm an eine besondere Ähnlichkeit der Gitterdimensionen geknüpft. Als maximale Abweichung wurde bei den Alkalihalogeniden 1·7 % beobachtet; in unserem Falle beträgt sie 1·5 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ähnlichkeit von H^- und F^- in kristallochemischer Hinsicht jedenfalls nicht geringer zu sein scheint wie die von F^- und Cl^-. Während aber die Unterschiede der Feldwirkung im letzten Falle auf der verschiedenen Grösse beruhen, müssen sie bei H^- und F^- auf die Unterschiede des peripheren Baues zurückgeführt werden.

[1]) H. G. Grimm, vgl. etwa die Zusammenfassung im Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) **24**, 581. 1927. [2]) Th. V. Barker, Z. Krist. **45**, 1. 1908.

Zusammenfassung.

Es werden Vorrichtungen beschrieben zur Darstellung, Analyse und röntgenographischen Untersuchung der Alkalihydride unter Ausschluss der Luft.

Sämtliche Alkalihydride haben Natriumchloridstruktur mit folgenden Gitterkonstanten: 4·084 (*LiH*), 4·880 (*NaH*), 5·700 (*KH*), 6·037 (*RbH*), 6·376 Å (*CsH*). Daraus berechnen sich die Dichten: 0·77 (*LiH*), 1·36 (*NaH*), 1·43 (*KH*), 2·59 (*RbH*), 3·41 (*CsH*).

Die Intensitätsabstufung der Röntgeninterferenzen liefert kein Argument zugunsten der Ansicht von G. F. Hüttig, wonach die negativen Wasserstoffionen im Gitter frei beweglich sein sollen.

Mit Hilfe der Goldschmidtschen Ionenradien ergibt sich ein Wirkungsradius des Hydridions H^-, der von 1·26 in *LiH* auf 1·54 Å im *CsH* steigt.

Die Kernabstände der gasförmigen Hydride des Lithiums und Natriums, wie sie aus bandenspektroskopischen Untersuchungen folgen, sind um etwa 30 % kleiner als die Abstände im Gitter. V. M. Goldschmidt stellte fest, dass bei Abnahme der Koordinationszahl von 12 auf 1 die Partikelabstände infolge zunehmender Polarisation um 30 % verringert werden.

Die Analogie der Alkalihydride mit den Alkalihalogeniden, insbesondere den Fluoriden, wird hinsichtlich des Grades der kristallochemischen Verwandtschaft von *LiH* und *LiF* geprüft, deren Gitterkonstanten sich nur um 1·5 % unterscheiden. Beide Salze sind im festen Zustand nicht vollständig mischbar; eine geringe Linienverschiebung im Interferenzbild macht aber wahrscheinlich, dass das Fluorid Hydrid unter Mischkristallbildung aufzunehmen vermag. Die beiden Salze scheiden sich aus der Mischschmelze mit gleicher kristallographischer Orientierung ab, wie röntgenographisch nachgewiesen wird.

Hydride und Fluoride sind kristallochemisch nicht weniger verwandt wie Fluoride und Chloride; während aber die Unterschiede im letzteren Falle auf der verschiedenen Grösse des Anions beruhen, müssen sie bei Hydriden und Fluoriden auf die Unterschiede des peripheren Baues der negativen Ionen zurückgeführt werden.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung von Mitteln und eines Forschungsstipendiums, der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft für die Beschaffung eines Röntgentransformators.

Über zweidimensionale Kristalle.

Von

N. Fuchs.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 31.)

Die Oberflächenkristallisation des Paraffins wurde mittels der Taumethode festgestellt und die Kristalldicke bei dem Paraffin $C_{34}H_{70}$ bestimmt. Es erwies sich, dass die Oberflächenkristalle unter gewissen Umständen monomolekular sind und somit nicht ein Raumgitter, sondern ein ebenes Gitter darstellen.

Bekanntlich werden die übersättigten Paraffinlösungen auch in nichtflüchtigen Lösungsmitteln mit einer festen Haut überzogen. Die Bildung derselben kann mittels einer Methode untersucht werden, die man als „Taumethode" bezeichnen kann. Es ist schon längst bekannt, dass das Aussehen eines Tauniederschlags in hohem Masse von der Beschaffenheit der Oberfläche, auf welcher er erzeugt wird, abhängt; darauf beruht die Bildung der bekannten Moserschen Hauchfiguren. Besonders verschieden ist das Aussehen des auf der Oberfläche eines festen bzw. flüssigen organischen Körpers niedergeschlagenen Taues: Im ersten Falle bilden sich nämlich grosse seltene Tautropfen; im zweiten sind sie sehr klein (1 bis 2 μ), liegen dicht aneinander und werden bei Dunkelfeldbeleuchtung und mässiger Vergrösserung als ein gleichmässiger grauer Schleier wahrgenommen.

Wird nun der Tauniederschlag auf der Oberfläche einer schwach übersättigten Paraffinlösung in einem schwerflüchtigen Lösungsmittel erzeugt (z. B. durch Behauchen) und bei kleiner Vergrösserung (am besten bei Dunkelfeldbeleuchtung) beobachtet, so erhält man infolge des soeben Gesagten ein deutliches Bild von mehreren vollkommen ausgebildeten rhombischen Platten mit mehr oder weniger abgestumpften spitzen Winkeln (Fig. 1). Ihrer Form und Winkelgrösse nach sind diese Platten den von Tanaka[1]) und A. Müller[2]) beschriebenen Paraffinkristallen vollkommen ähnlich; sie müssen also als Oberflächenkristalle des Paraffins angesehen werden, deren eine Seite an die Lösung, die andere an die Gasphase grenzt. Aus stark übersättigten Lösungen scheidet das Paraffin auch im Innern der

[1]) Y. Tanaka, J. Soc. chem. Ind. 1928. [2]) A. Müller, Pr. Roy. Soc. (A) 120, 438. 1928.

Lösung aus (die Kristallgestalt ist dabei übrigens eine ganz andere), aus schwach übersättigten nur an der Oberfläche.

Die Oberflächenkristalle wachsen dem Übersättigungsgrad der Lösung nach schneller oder langsamer an, indem sie dabei ihre Form vollkommen bewahren, verwachsen miteinander und überziehen schliesslich die ganze Lösungsoberfläche mit einer kontinuierlichen kristallinischen Schicht. Die Auflösung der Kristalle geht dagegen ganz unregelmässig vor sich. Es bilden sich darin kleine, sich allmählich ausbreitende Löcher; vor dem vollständigen Verschwinden der Kristalle bleiben von ihnen nur abgerissene Streifen übrig.

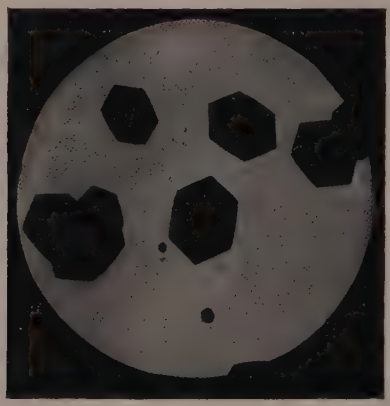


Fig. 1.

Von vornherein unterlag es keinem Zweifel, dass die Oberflächenkristalle äusserst dünn sein müssen. Eine direkte Messung ihrer Dicke ist keine leichte Aufgabe; ihre annähernde Bestimmung ist mir auf folgendem Wege gelungen. Das Paraffin $C_{34}H_{70}$ wurde mittels Elektrolyse von stearinsaurem Kali dargestellt; nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz es scharf bei 72·9°. Als Lösungsmittel wurde ein farbloses Mineralöl (Paraffinum liquidum) gewählt, das selbst beim Abkühlen bis auf 0° keine Kristallspuren zeigte. Lösungen verschiedener Konzentration wurden durch Zentrifugieren in dünner Schicht auf 9 cm lange Glasplatten aufgetragen (so, wie es bei der Lackprüfung üblich ist). Es zeigte sich, dass die Schichtdicke an dem der Zentrifugenachse zugewandten Rande der Glasplatten ungefähr zweimal kleiner als an dem gegenüberliegenden war, dass sie

aber ausser einer schmalen Randzone ziemlich gleichmässig mit dem Abstand von dem Rande anwuchs und somit in jedem Punkte der Platten mit einer Genauigkeit von 2 bis 3 % durch Abwägen bestimmbar war. Gewöhnlich wurde eine Schichtdicke von 5 bis 6 μ benutzt. Die mit der Lösung bedeckten Glasplatten wurden in einen Keller mit ziemlich konstanter Temperatur (16·1° bis 16·3°) gestellt und nach bestimmten Zeitabschnitten auf die oben erwähnte Weise untersucht.

Es zeigte sich vor allem, dass die Gestalt der auf solchen dünnen Lösungsschichten gebildeten Oberflächenkristalle durchaus dieselbe wie die oben geschilderte ist. Die Kristallisationsgeschwindigkeit des hochmolekularen Paraffins $C_{34}H_{70}$ ist sehr gering und zur vollständigen Ausscheidung desselben in Form von Oberflächenkristallen sind bei 16° mindestens 2 bis 3 Tage nötig. Sehr gross ist auch bei mässig übersättigten Lösungen die Induktionsperiode bis zum Kristallisationsbeginn; sie dauert bei 16° und 0·10 %iger Lösung ungefähr 2 bis 4 Minuten, bei 0·06 %iger 1 bis 2 Stunden, bei 0·03 %iger einige Tage.

Je grösser die Übersättigung der Lösung und je dicker die Schicht ist, ein desto grösserer Teil der Lösungsoberfläche wird zuletzt mit Kristallplatten bedeckt. Bestimmt man die Konzentration, bei welcher die Oberfläche (bei einer bestimmten Schichtdicke) gerade vollständig bedeckt wird, und diejenige, von welcher die Kristalle eben auszuscheiden beginnen (das ist die Konzentration einer in bezug auf die Oberflächenkristalle gesättigten Lösung), so kann man ihre Dicke bestimmen, wie das folgende Beispiel zeigt.

Lösungsschichtdicke —0·6 mg. Lösung pro Quadratzentimeter. Temperatur 16·1° bis 16·3°. Versuchsdauer 7 Tage.

Konzentration in Prozent	Ergebnis
0·02	Keine Spur von Kristallen
0·03	Äusserst seltene, winzige Plättchen
0·05	Etwa 1/3 der Oberfläche bedeckt
0·08	80% bis 90% der Oberfläche bedeckt
0·09	Die Oberfläche vollständig bedeckt

Die Ausscheidung des Paraffins muss nach Verlauf von 7 Tagen abgeschlossen sein, da schon nach 3 Tagen eine Vergrösserung des bedeckten Oberflächenanteils nicht mehr wahrzunehmen ist. Nimmt

man nun an, dass auch die Induktionsperiode für beliebig wenig übersättigte Lösungen kürzer als 7 Tage ist, so findet man, dass $0{\cdot}09\,\% - 0{\cdot}03\,\% = 0{\cdot}06\,\%$, also $0{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}0006 = 0{\cdot}00036$ mg des ausgeschiedenen Paraffins schon ausreichen, um 1 cm^2 der Lösungsoberfläche zu bedecken. Da die Dichte des Paraffins $C_{34}H_{70}$ sehr nah dem Werte für $C_{29}H_{60}$ ($d = 0{\cdot}95$)[1] sein muss, so berechnet sich die Plattendicke zu $\frac{0{\cdot}00036 \cdot 10}{0{\cdot}95} = 0{\cdot}0038\,\mu = 3{\cdot}8\,\mu\mu$. Mehrmals wiederholte Bestimmungen ergaben einen Mittelwert von $3{\cdot}9\,\mu\mu$. Die Abweichungen übertrafen dabei nicht $0{\cdot}4\,\mu\mu$.

Da das als Lösungsmittel verwandte Mineralöl niedrigschmelzendes, leicht lösliches Paraffin enthalten konnte, und mit der Möglichkeit zu rechnen war, dass dieses beim Auskristallisieren des hochmolekularen Paraffins mitgerissen werden konnte, so wurden Kontrollversuche ausgeführt, bei denen dem Öl ausser hochmolekularem noch 1 % leicht löslichen Paraffins $C_{22}H_{46}$, also mehr als die zehnfache Menge, zugefügt wurde. Die Kristallisationsgeschwindigkeit war dabei noch etwas zurückgegangen, das Endergebnis blieb aber unverändert.

Vergleichen wir nun den oben angeführten Wert der Kristalldicke mit den röntgenographischen Ergebnissen von A. Müller[2], nach denen die Molekellänge des Paraffins $C_{30}H_{62}$ gleich $4\,\mu\mu$ ist, die 4 weiteren Kohlenstoffatome einer Verlängerung von etwa $0{\cdot}5\,\mu\mu$ entsprechen und somit die Molekel $C_{34}H_{70}$ etwa $4{\cdot}50\,\mu\mu$ lang sein muss. Hierbei sind die Molekelachsen senkrecht zu den grossen (rhombischen) Flächen der Kristallplatten gerichtet. Berücksichtigen wir den Umstand, dass, infolge der äusserst langen Induktionsperiode in schwach übersättigten Paraffinlösungen, die Konzentration einer in bezug auf Oberflächenkristalle gesättigten Lösung zweifellos etwas niedriger als die von uns angenommene ist, so müssen wir den oben angeführten Wert $3{\cdot}9\,\mu\mu$ als die untere Grenze der Kristalldicke ansehen. Die obere Grenze, $5{\cdot}8\,\mu\mu$, erhält man, indem man für diese Konzentration den Wert Null annimmt.

Es ist somit klar, dass die Oberflächenkristalle des Paraffins, wenigstens unter gewissen Umständen, aus einer einzigen Schicht parallel gelagerter Paraffinmolekeln bestehen; sie können also als „zweidimensionale Kristalle" bezeichnet werden. Obgleich die Existenzmöglichkeit solcher Kristalle niemals bezweifelt worden ist[3],

[1]) A. Müller, loc. cit. S. 440. [2]) A. Müller, loc. cit. und J. chem. Soc. London **127**, 599. 1925. [3]) R. Marcelin, Ann. Physique **10**, 185. 1918.

konnte sie bis jetzt, wie es scheint, experimentell noch nicht nachgewiesen werden. Ob die festen „kondensierten" Monomolekularschichten höherer Fettsäuren auf der Wasseroberfläche kristallinisch sind, das ist eine noch unentschiedene Frage.

Erwähnenswert ist der Umstand, dass die zweidimensionalen Paraffinkristalle, den Untersuchungen von A. Müller zufolge, nicht rhombisch, sondern monoklin sein müssten (eine von den beiden den Rhombendiagonalen entsprechenden Symmetrieebenen müsste nämlich ausfallen). Woher diese Diskrepanz herrührt, das steht vorläufig noch dahin.

Sehr wichtig ist die Frage nach den Ursachen der Oberflächenkristallisation des Paraffins. Zweifelhaft ist, dass hier etwa die Adsorption des Paraffins an der Lösungsoberfläche mitspielt, da, wie schon von Gurwitsch[1]) bewiesen worden ist, die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels durch Paraffin nicht vermindert wird. Meine, nach der Blasendruck- und Abreissmethode ausgeführten Messungen haben zu demselben Ergebnis geführt. Ob die Erscheinung statischen Ursprungs ist, d. h. die Oberflächenkristalle eine kleinere Löslichkeit als die gewöhnlichen besitzen, oder, was wahrscheinlicher scheint, die Bildung der Kristallkeime an der Oberfläche leichter als im Innern der Lösung vor sich geht, das konnte ich, infolge der grossen Trägheit der Lösungs- und Kristallisationsvorgänge bei hochschmelzenden Paraffinen und ihrer geringen Löslichkeit, noch nicht endgültig entscheiden. Zweifellos steht die Oberflächenkristallisation in engem Zusammenhang mit der von Gurwitsch (loc. cit.) beschriebenen „Oberflächenlöslichkeit" des Paraffins, die sich darin äussert, dass ein in ein Lösungsmittel teilweise eingetauchter Paraffinstab an der Lösungsoberfläche durchgeschnitten wird. Es steht fest, dass diese Erscheinung weder in den von Dichteunterschieden herrührenden Konvektionsströmen noch in der Verminderung der Oberflächenspannung seinen Grund hat.

Das Interesse, welches die zweidimensionalen Kristalle sowohl für die physikalische Chemie als auch für die Kristallographie bieten, liegt auf der Hand. Ihre Untersuchung wird in unserem Laboratorium fortgesetzt.

---

[1]) Gurwitsch, Z. physikal. Ch. **109**, 375. 1924.

Moskau, Laboratorium für Kolloidchemie der Technischen Hochschule.

Über die Stellung des Uran Z in der Uranzerfallsreihe.

Von

Ernst Walling.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 8. 31.)

Das Uran X_1 erleidet nach den bisherigen Beobachtungen einen zweiseitigen (dualen) β-Zerfall, wie er sonst in der Radioaktivität nicht bekannt ist. Die einwandfreie Klärung der Stellung des Uran Z zu der Uranzerfallsreihe, und damit die Sicherstellung des obigen Befundes hat daher eine prinzipielle Bedeutung.

Das Uran Z, ein β-strahlendes Protactiniumisotop (Halbwertszeit 6·7 Stunden), wurde von O. Hahn[1]) im Uran X aufgefunden. Bald danach konnte er[2]) seine wichtigsten radioaktiven Eigenschaften angeben und auch seine Stellung im Zerfallsschema der Uranreihe ziemlich sicher begründen.

Im folgenden soll über einige Versuche berichtet werden, die sich an die ausführliche Mitteilung von Hahn[2]) in dieser Zeitschrift anschliessen und sie in einigen Punkten vervollständigen.

a) Die Muttersubstanz des Uran Z.

Hahn hat innerhalb gewisser Grenzen die Konstanz des Aktivitätsverhältnisses Uran Z zu Uran X durch quantitative Ausbeutebestimmungen von Uran Z aus verschieden alten Uran X-Präparaten nachgewiesen. Er benutzte dabei das dem Uran Z isotope Protactinium als radioaktiven Indicator. Aus einer Konstanz dieses Aktivitätsverhältnisses muss man schliessen, dass das Uran X_1 die Muttersubstanz des Uran Z ist. Würde nämlich letzteres aus einem unbekannten hypothetischen Uran X_1-Isotop und nicht dem Uran X_1 selbst entstehen, so müsste das Aktivitätsverhältnis Uran Z zu Uran X sich mit der Zeit verschieben, und zwar um so mehr, je älter das Uran X ist, aus dem das Uran Z gewonnen wird und je verschiedener die Halbwertszeiten des Uran X_1 und des hypothetischen Isotops sind. Aus

---

[1]) O. Hahn, Naturw. **9**, 84. 1921. [2]) O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1131. 1921. Z. physikal. Ch. **103**, 461. 1923.

diesem Grunde hat ein Resultat aus dem ältesten Uran X immer die relativ grösste Bedeutung.

Hahn fand nun für das Aktivitätsverhältnis Uran Z zu Uran X in zehn Einzelbestimmungen Werte, die um das Mittel $2{\cdot}70^0/_{00}$ innerhalb der Grenzen von etwa $\pm 10\,\%$ streuten. Die als Ausgangsmaterial dienenden Uran X-Präparate waren bei diesen Bestimmungen 2 bis 136 Tage alt. Nur eine elfte Bestimmung aus einem 156 Tage alten Uran X gab den ganz unerwarteten Wert von $1{\cdot}13^0/_{00}$. Da dieser Wert aus dem ältesten Uran X gewonnen worden war, wurden dadurch die Ergebnisse aus den jüngeren Präparaten etwas weniger überzeugend, obwohl in diesem Falle durchaus mit der Möglichkeit eines Versuchsfehlers zu rechnen war.

Die früheren Werte wiesen ja keinerlei Gang auf und die Fehlermöglichkeiten wuchsen mit zunehmendem Alter des Uran X. Um die Zeit der letzten Uran Z-Abtrennung war das Uran X schon ziemlich schwach, so dass die Bestimmung an sich nicht mehr sehr sicher war. Die wahrscheinlichste Fehlerquelle dürfte aber die Beschaffenheit des Uran X gewesen sein. Das Präparat von Hahn war ziemlich stark mit dem α-strahlenden Uran X_1-Isotop Ionium verunreinigt, und dieses musste in immer steigendem Masse die Ausbeutekontrolle erschweren.

Trotz dieser Überlegungen war die Abweichung vom Mittel so stark, dass es nicht angängig erschien, sie unter allen Umständen nur auf Versuchsfehler zurückzuführen. Eine neue quantitative Uran Z-Bestimmung war darum schon von Hahn vorgesehen, musste aber aus Mangel an dem dazu nötigen sehr starken und reinen Uran X bis zu einer günstigen Gelegenheit zurückgestellt werden; anlässlich der Halbwertszeitbestimmung von Uran II[1]) ergab sich diese.

Über die Herstellung[2]) und insbesondere die Reinigung der Uran X-Präparate muss auf die erwähnte Arbeit über das Uran II verwiesen werden.

Von einem der drei für die erwähnte Arbeit bestimmten hochwertigen Uran X-Präparate wurde, nach zweimaliger Entfernung des nachgebildeten Uran II, am 230. Tage seit seiner Herstellung das Uran Z abgetrennt.

Auch im vorliegenden Falle wurde eine bekannte Menge des α-strahlenden Protactiniums zur Ausbeutekontrolle als Radioindicator benutzt. Der Gang der

[1]) E. Walling, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 467. 1930. [2]) Den chemischen Fabriken Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, und E. Merck, Darmstadt, möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung der sehr grossen Mengen Uranylnitrat und die erste Anreicherung des Uran X, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Ohne diese grosszügige Hilfe wäre die Herstellung der erforderlichen starken Uran X-Präparate kaum möglich gewesen.

chemischen Trennungen unterschied sich von dem Hahnschen nur in Einzelheiten, entsprechend den heutigen etwas erweiterten Kenntnissen über die Chemie des Protactiniums (z. B. wurde mit Zirkon und nicht mit Tantal als Träger gearbeitet, der Indicator wurde in Form einer geeichten Lösung zugesetzt und ähnliches). Für die radioaktiven Messungen wurden dieselben Elektroskope benutzt, an denen die früheren Bestimmungen ausgeführt worden waren. Da auch die Art der Berechnung und die sonstigen Bedingungen die gleichen waren wie bei Hahn, lässt sich das gewonnene Resultat direkt in die Ausbeutekurve von Hahn einreihen.

Die Bestimmung liess sich noch am 230. Tage ausführen, da das gereinigte Uran X, auf den Tag der Trennung vom Uran extrapoliert, rund 61·5 kg Uranylnitrat im Gleichgewicht entsprach. Radioaktiv war das Präparat nur durch das isotope Ionium verunreinigt. Die Vorbehandlung des Urans (zweimalige weitgehende Abscheidung des Uran X und Ionium; nur 68 Tage Lagerzeit für die endgültige Uran X-Abtrennung) verbürgte aber eine nur sehr schwache Ioniumaktivität.

Die Bestimmung ergab, nach Berücksichtigung des Uran Z-Zerfalls während der Trennungsoperationen und einer festgestellten Ausbeute von 98% (berechnet mit Hilfe des wiedergewonnenen Protactiniums), eine Uran Z-Aktivität von 17·4 willkürlichen Einheiten, gemessen im β-Elektroskop durch 0·03 mm *Al*. Zur gleichen Zeit und unter den gleichen Bedingungen wurde die dazu gehörige Uran X-Aktivität zu 6590 Einheiten bestimmt. Das gesuchte Verhältnis ist also $17{\cdot}4 : 6590 = 2{\cdot}64^0/_{00}$. Es steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den zehn ersten Bestimmungen von Hahn. An der Fehlerhaftigkeit seiner elften Bestimmung ist danach nicht zu zweifeln. Die Konstanz des Verhältnisses Uran Z zu Uran X steht also bis zu 230 Tagen fest. Nach dieser Zeit ist das ursprünglich vorhanden gewesene Uran X bis auf rund $1{\cdot}5^0/_{00}$ zerfallen.

Die Fig. 1 gibt den neu gefundenen Wert im Zusammenhang mit den Werten von Hahn wieder.

Hier sind die in den Einzelbestimmungen erhaltenen Ausbeuten (Aktivität von Uran Z zu Uran X) in Abhängigkeit vom Alter des Uran X aufgetragen. Die Gerade ist das Mittel aus den elf Werten, sie entspricht einer Ausbeute von $2{\cdot}7^0/_{00}$. Bei der Mittelbildung wurde der fehlerhafte Wert von $1{\cdot}13^0/_{00}$ nicht berücksichtigt. Die zwei gestrichelten Linien deuten den theoretischen Verlauf der Ausbeuten an, wenn angenommen wird, dass die Muttersubstanz des Uran Z ein hypothetisches Uran X_1-Isotop ist, mit Halbwertszeiten, die sich um $\pm {}^1/_2$ Tag von der des Uran X_1 unterscheiden. Und zwar müssten

ie gefundenen Werte auf der oberen Geraden liegen, wenn die hypo-
ıetische Atomart eine Halbwertszeit von 25 Tagen und auf der
nteren, wenn sie eine solche von 24 Tagen haben würde.

Man sieht, dass durch die neue Bestimmung der Verlauf der Aus-
·utekurve wohl restlos zufriedenstellend festgelegt wird.

Als zu unwahrscheinlich kann nämlich die Annahme ausscheiden,
e formal mit den Ausbeutebestimmungen noch zu vereinbaren wäre,
ıss die Muttersubstanz des Uran Z, die mit Uran X_1 unzweifelhaft
otop sein muss, die gleiche oder (innerhalb der Grenzen von $\pm {}^1/_2$ Tag)
·st die gleiche Halbwertszeit hat, wie dieses selbst.

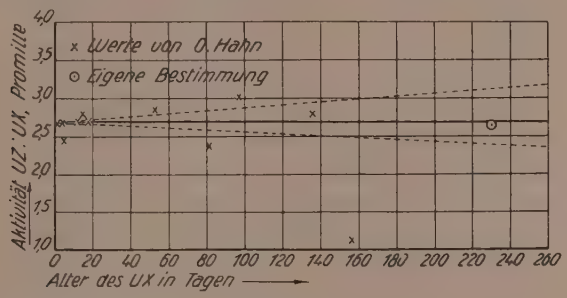


Fig. 1.

s Verhältnis der Aktivitäten Uran Z zu Uran X in verschieden altem Uran X.

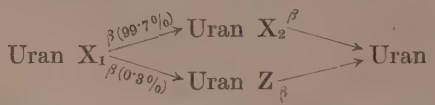
Der von Hahn angenommene, als einziges Beispiel bekannte, beide
le unter β-Strahlenemission erfolgende duale Zerfall des Uran X_1
·ht somit wohl ausserhalb jeden Zweifels fest. Die beiden dabei
·tstehenden Atomarten sind das Uran X_2, das zu etwa 99·7 %, und
·s Uran Z, das zu nur etwa 0·3 % gebildet wird. Interessant ist,
·ss beide Atomarten nicht nur isotop, sondern auch isobar sind. Es
dies somit der einzige experimentell nachgewiesene Fall von Iso-
bie höherer Ordnung[1]).

b) Die Tochtersubstanz des Uran Z.

Es steht fest, dass aus dem β-strahlenden Protactiniumisotop
ın Z (Ordnungszahl 91) ein Uranisotop (Ordnungszahl 92) ent-
hen muss.

[1]) St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 359.

Hahn[1]) hält es für das wahrscheinlichste, dass diese Tochtersubstanz das Uran II ist, das in der Hauptsache ja aus dem Uran X_2 entsteht. Sein Zerfallsschema sieht so aus:



Hierfür spricht ausser dem Grund der Einfachheit vor allem die Analogie mit den sonst noch bekannten Verzweigungen (bei den C-Produkten aller drei Zerfallsreihen). Hahn zog jedoch auch die Möglichkeit in Betracht, dass Uran Z das Anfangsglied einer Nebenzerfallsreihe geringer Intensität sein könne. Sollte das der Fall sein, so würde das Zerfallsprodukt höchstwahrscheinlich eine andere Halbwertszeit als das Uran II besitzen, es könnte sogar auch ein β-Strahler sein. Wollte man also irgendwelche positiven Aussagen über die Tochtersubstanz machen, so käme es vor allem darauf an, die Art ihrer Strahlung zu prüfen und, wenn sie ein α-Strahler ist, die Übereinstimmung ihrer Lebensdauer mit der des gewöhnlichen Uran II festzustellen. Bleibt man zunächst bei der Annahme einer α-strahlenden Substanz, so zeigt eine Überschlagsrechnung, dass die Strahlungsintensität des „Uran II" aus dem Uran Z ausserordentlich klein wäre. Liesse man beispielsweise die im Gleichgewicht mit 10 kg Uranelement stehende Menge Uran Z zerfallen, so würde das daraus entstandene „Uran II" nur 3·6 Teilchen pro Stunde allseitig emittieren.

Hier eine einwandfreie experimentelle Feststellung zu treffen, wäre nur nach Überwindung grösster Schwierigkeiten möglich, und auch nur dann, wenn das entstandene Produkt keine noch grössere Halbwertszeit als das Uran II besässe. Wäre dagegen das entstandene Produkt kurzlebiger, so wären allerdings die Aussichten für dessen Nachweis weit günstiger.

Gewisse Einschränkungen nach einer unteren Halbwertszeit hin können schon jetzt gemacht werden.

Mit dem Charakter der Strahlung des Uran Z war es von vornherein nicht vereinbar, dass die Tochtersubstanz des Uran Z ein kurzlebiger α-Strahler ist. Eigene Beobachtungen der Restaktivität von einem ausserordentlich starken und reinen Uran Z, nach dessen völligem Zerfall, gestatten nun die Grenze weiter zu ziehen.

[1]) O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1131. 1921.

Die Strahlungsintensität dieser aus dem Uran Z gebildeten Substanz muss ja zur Strahlungsintensität des ursprünglich vorhandenen Uran Z im umgekehrten Verhältnis ihrer Halbwertszeiten stehen, woraus sich mit Hilfe der bekannten Halbwertszeit des Uran Z die ihrer unbekannten Muttersubstanz berechnen lässt.

Das beobachtete Uran Z (die Gleichgewichtsmenge von 9·26 kg Uranelement) war bis auf Spuren frei von Uran X, enthielt darum auch kein Ionium. Es war ursprünglich für die Untersuchung der Strahlen des Uran Z bestimmt und musste darum recht schnell zur Messung kommen. Aus diesem Grunde wurde unterlassen, es auch von dem sich aus dem Uran X auf normalem Wege bildenden Uran II quantitativ zu befreien. Dadurch war selbst eine Schätzung der beim Uran Z verbliebenen Uran II-Aktivität nicht gut möglich. Bei der Berechnung der Halbwertszeit wurde deshalb die ganze sehr geringe beobachtete Aktivität in Rechnung gesetzt, ungeachtet dessen, dass sicher der weitaus grössere Teil dieser Aktivität vom gewöhnlichen Uran II herrührt.

Auf diese Weise ergab sich für die Halbwertszeit des Zerfallsprodukts von Uran Z der Wert 240 Jahre. Da dabei mit der maximalen Aktivität gerechnet wurde, sind diese 240 Jahre das äusserste zulässige Minimum für den Fall, dass die Tochtersubstanz ein α-Strahler ist.

Was die andere Möglichkeit anbelangt, nämlich die, dass die Tochtersubstanz β-Strahlen emittiert, so ist sie an sich sehr unwahrscheinlich. (Es ist keine β-Strahlenemission bei Uranisotopen beobachtet worden. Eine Aufeinanderfolge von drei β-Strahlemissionen ist unwahrscheinlich. Endlich müsste aus einem β-strahlenden Uran ein Element mit der Ordnungszahl 93 entstehen, für dessen Existenzmöglichkeit keinerlei Anzeichen bestehen.) Wollte man dennoch der Annahme folgen, so schliessen die hier ausgeführten elektroskopischen Beobachtungen an dem erwähnten starken Uran Z einen β-Strahler aus, der eine Halbwertszeit zwischen etwa 10 Minuten bis zu 1 Monat haben würde. Sollte seine Beständigkeit grösser sein, so würde seine Strahlung vermutlich derart weich werden, dass sie sich dem elektroskopischen Nachweis schon aus diesem Grunde entziehen würde.

In diesem Zusammenhang konnte auch durch einige besondere Experimente festgestellt werden, dass das Uran Z selbst kein komplexer Körper ist, etwa wie das Uran X ($=U\,X_1 + U\,X_2$). Für die Möglichkeit einer solchen Annahme schien ursprünglich der Nachweis von zwei gut definierten β-Strahlgruppen verschiedener Durchdringungsarkeit zu sprechen, über den an anderer Stelle berichtet werden soll. Nach wie vor ist also als das einfachste und wahrscheinlichste das Zerfallsschema von Hahn (siehe oben) beizubehalten.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis einer quantitativen Uran Z-Bestimmung bestätigt, dass das Uran X_1 die Muttersubstanz des Uran Z ist.

Das Uran X_1 erleidet demnach als einzige Atomart einen dualen β-Zerfall, wie er sonst in der Radioaktivität nicht bekannt ist.

Die Frage nach der Tochtersubstanz wird diskutiert. Diese kann kein β-Strahler mittlerer oder kurzer Lebensdauer sein. Sie ist wahrscheinlich ein langlebiger α-Strahler und dürfte mit dem bekannten Uran II identisch sein.

Herrn Prof. Dr. O. Hahn bin ich für das anregende Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet.

Über einen Gallium-Zinkspinell Ga_2ZnO_4.

Von

Friedrich Buschendorf.

(Eingegangen am 20. 8. 31.)

Darstellung des Gallium-Zinkspinells Ga_2ZnO_4 mit der Gitterkonstante $= 8{\cdot}323$.

In der Gruppe der Verbindungen vom Typus A_2BX_4, speziell dem Typ der Spinelle, liegen bisher eine ganze Reihe röntgenographischer Untersuchungen sowohl an natürlichen als auch an synthetisch hergestellten Stoffen vor. Es sei hier nur an die Arbeiten von V. M. Goldschmidt, Barth und Lunde[1]), S. Holgersson[2]), N. W. Taylor[3]), G. Natta und L. Passerini[4]) und H. Forestier[5]) erinnert.

Es interessierte nun die Frage, wie sich das dem Aluminium verwandte Gallium innerhalb der Spinellgruppe verhalten wird, d. h. also, ob es z. B. möglich wäre, in einem Zinkspinell - etwa dem Gahnit Al_2ZnO_4 — - das Aluminium durch Gallium unter Beibehaltung des Gitterbaues zu ersetzen. Es ist dies von vornherein zu erwarten, da die Ionenradien beider Elemente fast gleich sind ($Al = 0{\cdot}57$ Å, $Ga = 0{\cdot}62$ Å). Zudem hat V. M. Goldschmidt[6]) bereits gezeigt, wie sich die kristallochemische Verwandtschaft von Aluminium und Gallium auch in der grossen Ähnlichkeit der Gitterdimensionen analoger Aluminium- und Galliumverbindungen widerspiegelt, und zwar sind die

[1]) V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Geochemische Verteilungsgesetze V, S. 36. Oslo 1925. [2]) S. Holgersson, Röntgenographische Untersuchung der Mineralien der Spinellgruppe und von synthetisch dargestellten Substanzen vom Spinelltypus. Lunds Univ. Årsskr. N. P. 2, **23**, Nr. 9. Kungl. Fysiogr. Sällsk. Handl. N. F. **38**, 9, 1 bis 112. 1927. S. Holgersson und A. Karlsson, Über einige neue Kobaltite vom Spinelltypus. Z. anorg. Ch. **183**, 384. 1929. S. Holgersson, Röntgenographische Untersuchungen einiger synthetisch dargestellter Chromspinelle. Z. anorg. Ch. **192**, 123. 1930. S. Holgersson und A. Herrmann, Röntgenographische Untersuchungen von Orthotitanaten, Z. anorg. Ch. **198**, 1931. [3]) N. W. Taylor, Die Kristallstrukturen der Verbindungen Zn_2TiO_4, Zn_2SnO_4, Ni_2SiO_4 und $NiTiO_3$. Z. physikal. Ch. (B) **9**, 241. 1930. [4]) G. Natta und L. Passerini, Rend. R. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sc. fis. mat. **9**, 6. Serie, S. 557. 1929. [5]) H. Forestier, Les Ferrites et relation entre leurs structures cristallines et leurs proprietés magnétiques. C. r. **192**, 842. 1931. [6]) V. M. Goldschmidt, Konstruktion von Kristallen. Z. techn. Physik 8, 258. 1927.

Gitterkonstanten der Galliumverbindungen stets etwas grösser als jene der entsprechenden *Al*-Verbindungen.

Zur Synthese des Zinkgallats Ga_2ZnO_4 wurde Zinkoxyd von E. Merck, Darmstadt (pro analysi, garantiert rein) und Galliumoxyd verwendet. Das Galliumoxyd wurde im Mineralogischen Institut der Universität Göttingen aus Gallium hergestellt, welches von Prof. V. M. Goldschmidt von den Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall, Zweigstelle der Kaliwerke Aschersleben, Leopoldshall-Stassfurt, zu wissenschaftlichen Untersuchungen erworben war. Unter Einrechnung von 0·2 % Glühverlust des Zinkoxyds, 0·7 % *ZnO*-Gehalt und 4·85 % Glühverlust des Galliumoxyds wurden entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis von *ZnO* und Ga_2O_3 im Zinkgallat 0·1879 g *ZnO* und 0·4432 g Ga_2O_3 eingewogen, in der Achatreibschale unter Zugabe einer kleinen Messerspitze Methylenblau 1 Stunde verrieben und gemischt. Diese Substanzmenge wurde mittels der hydraulischen Presse bei einem Druck von 8500 kg/cm² zu drei Pastillen von je 6 mm Durchmesser und 1·25 mm Höhe gepresst. Anschliessend erfolgte die Temperung in einem Quarztiegel im Heraeus-Ofen, und zwar zunächst 18 Stunden bei 800° C, anschliessend 4 Tage bei 1000° C.

Das so gewonnene Präparat zeigte reinweisse Farbe und feinkristalline Beschaffenheit. Die Körnchen waren stärker lichtbrechend als Methylenjodid, mithin $n > 1{\cdot}74$. Sie verhielten sich ferner zwischen gekreuzten Nicols im Polarisationsmikroskop optisch isotrop, womit die Zugehörigkeit des hergestellten Zinkgallats zum regulären System erwiesen ist.

Zur röntgenographischen Untersuchung des Stoffes im Debye-Scherrer-Verfahren wurde eine halbe Pastille der geglühten Substanz 45 Minuten feingepulvert und einmal mit Zusatz von $^1/_3$ *Ag*, einmal ohne *Ag* in je ein Gelatineröhrchen von 0·8 mm innerem Durchmesser gefüllt.

Bei beiden Aufnahmen kam eine Elektronenröhre zur Materialuntersuchung von H. C. F. Müller, Hamburg, mit Strichfokus, Eisenantikathode und Lindemann-Fenster zur Verwendung. Die Debye-Kameras hatten 57·3 mm effektiven Durchmesser.

In den erhaltenen Pulverdiagrammen fehlten Linien von *ZnO* und Ga_2O_3 vollkommen. Die durch die Temperung der gemischten Oxyde vollzogene Reaktion muss also, soweit es aus den Diagrammen ersehen werden kann, vollständig verlaufen sein. Alle Linien konnten restlos auf die Spinellstruktur des Zinkgallats bezogen werden, mit Ausnahme einer äusserst schwachen Linie bei 27·37 (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1. Film Nr. 906. Ga_2ZnO_4 mit $^1/_3$ *Ag*. Kameradurchmesser 57·3 mm. *Fe*-Strahlung. 25 Kilovolt, 15 Milliamp. 2 Stunden. Gelatinestäbchen 0·8 mm innerer Durchmesser.

Int. beob.	$2d$	*Ag* ber.	$2\vartheta'$ korr.	ϑ'	$\sin^2\vartheta'$	$\sin^2\vartheta'$ α-Linien	$\sin^2\vartheta'$ β-Linien	Indices
ssss	35·9		34·58	17·29	0·08833		8 · 0·01104	β 2 2 0
sss	39·7		38·38	19·19	0·10804	8 · 0·01350		2 2 0
ss	42·2		40·89	20·44	0·12196		11 · 0·01109	β 3 1 1
sss	44·9	43·71						*Ag*
ststst	46·6		45·30	22·65	0·14830	11 · 0·01348		3 1 1
sss	48·7		47·40	23·70	0·16156	12 · 0·01346		2 2 2
stst	49·8	48·50						*Ag*
ssss	50·9		49·60	24·80	0·17594		16 · 0·01100	β 4 0 0
ssss	52·2	50·92						*Ag*
s	56·7		55·41	27·70	0·21608	16 · 0·01350		4 0 0
st	57·9	56·62						*Ag*
s	67·7		66·43	33·21	0·29997		27 · 0·01111	β 5 1 1, 3 3 3
s	70·6		69·34	34·67	0·32359	24 · 0·01348		4 2 2
s	74·5		73·24	36·62	0·35581		32 · 0·01112	β 4 4 0
stst	75·5		74·25	37·12	0·36418	27 · 0·01349		5 1 1, 3 3 3
ststst	83·4		82·16	41·08	0·43178	32 · 0·01349		4 4 0
st	85·5	84·24						*Ag*
sss	88·2		86·97	43·48	0·47350	35 · 0·01353		5 3 1
ssss	88·4		87·17	43·58	0·47520		43 · 0·01105	β 5 3 3
ssss	89·5		88·27	44·13	0·48484	36 · 0·01347		6 0 0, 4 4 2
sss	92·1	90·92						*Ag*
ssss	95·7		94·48	47·24	0·53904	40 · 0·01348		6 2 0
ssss	97·3	96·24						*Ag*
st	100·5		99·29	49·64	0·58063	43 · 0·01350		5 3 3
s	102·1		100·89	50·44	0·59437	44 · 0·01351		6 2 2
ststst	104·9	103·71						*Ag*
ssss	108·3		107·10	53·55	0·64703	48 · 0·01347		4 4 4
sss	109·4		108·20	54·10	0·65617		59 · 0·01104	β 7 3 1, 5 5 3
ss	111·6	110·46						*Ag*
sss	113·3		112·11	56·05	0·68812	51 · 0·01349		7 1 1, 5 5 1
ssss	115·8		114·61	57·30	0·70814		64 · 0·01106	β 8 0 0
sss	122·0		120·82	60·41	0·75617	56 · 0·01350		6 4 2
ststst	127·6		126·43	63·21	0·79686	59 · 0·01351		7 3 1, 5 5 3
sss	132·8		131·64	65·82	0·83222		75 · 0·01110	β 7 5 1, 5 5 5
ssss	133·6		132·44	66·22	0·83742		76 · 0·01102	β 6 6 2
ss	137·9		136·75	68·37	0·86414	64 · 0·01350		8 0 0
sss	139·9	139·06						*Ag*
sss	144·2	143·06						*Ag*
ssss	149·1	147·98						*Ag*

Der Mittelwert wurde berechnet unter Weglassen der Linien:

α (2 2 0), (2 2 2), (5 3 1), (6 0 0) (4 4 2), (6 2 0), (4 4 4), (7 1 1) (5 5 1), (6 4 2), (8 0 0);
β (2 2 0), (4 0 0), (5 3 3), (6 6 2).

Jeder Linie wurde ein Gewicht proportional $h^2+k^2+l^2$ beigelegt, so dass sich ergab:

$$\sin^2\vartheta'_{\text{ber}} = 0{\cdot}01350\ (h^2+k^2+l^2)\ FeK_\alpha$$
$$\sin^2\vartheta'_{\text{ber}} = 0{\cdot}01110\ (h^2+k^2+l^2)\ FeK_\beta.$$

Aus Film Nr. 906 ($Ga_2ZnO_4 + {}^1/_3\,Ag$) wurde die Gitterkonstante des Zinkgallats unter Verwendung der Ag-Linien zur Eichung nach der von WYCKOFF[1]) vorgeschlagenen Methode bestimmt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Danach berechnet sich die Gitterkonstante des Zinkgallats aus den α-Linien zu:

$$a = \sqrt{\frac{1{\cdot}934}{4 \cdot 0{\cdot}01350}} = 8{\cdot}323 \pm 0{\cdot}004 \text{ Å},$$

aus den β-Linien zu:

$$a = \sqrt{\frac{1{\cdot}753}{4 \cdot 0{\cdot}01110}} = 8{\cdot}319 \pm 0{\cdot}013 \text{ Å}.$$

Das spez. Gewicht, berechnet aus der Gitterkonstante 8·323, dem Molekulargewicht 268·82 und unter Annahme von 8 Molekülen in der Elementarzelle, ist:

$$s = \frac{8 \cdot 268{\cdot}62 \cdot 1{\cdot}650 \cdot 10^{-24}}{(8{\cdot}323 \cdot 10^{-8})^3} = 6{\cdot}1544.$$

Film Nr. 902 (Ga_2ZnO_4 ohne Ag) wurde benutzt, um die Indices aller Reflexe und deren relative Intensitäten ohne Fremdsubstanz festzustellen. Die erforderliche Divergenzkorrektur wurde hierbei aus den Ergebnissen der Tabelle 1 in der Weise gewonnen, dass für die stärkeren α-Reflexe 11, 16, 24, 27, 32, 43, 44 und 59 unter Verwendung des Faktors 0·01350 für den Mittelwert $a = 8{\cdot}323$ die theoretische Grösse der zugehörigen $2d$ ermittelt wurde. Aus den Differenzen: $2d_{\text{gemessen}}$ und $2d_{\text{theoretisch}}$ sowie den gemessenen Durchmessern wurde die Korrekturkurve konstruiert. Aus ihr ergab sich für Film Nr. 902 eine konstante Divergenzkorrektur von 1·25 mm.

Die Auswertung dieses Films ist in Tabelle 2 zusammengestellt, während in Tabelle 3 ein Vergleich der Intensitäten und der Indizierung mit den von N. W. TAYLOR[2]) beim Zinkorthotitanat[3]), Zinkorthostannat[4]) und beim Spinell von Ceylon[5]) erhaltenen Reflexen vorgenommen ist[6]).

---

[1]) R. W. G. WYCKOFF, Die Kristallstruktur des metallischen Iridiums. Z. Krist. **59**, 55. 1923. [2]) N. W. TAYLOR, Die Kristallstrukturen der Verbindungen Zn_2TiO_4, Zn_2SnO_4, Ni_2SiO_4 und $NiTiO_3$. Z. physikal. Ch. (B) **9**, 241. 1930. [3]) N. W. TAYLOR, loc. cit., S. 245, Tabelle 4. [4]) N. W. TAYLOR, loc. cit., S. 247, Tabelle 5. [5]) N. W. TAYLOR, loc. cit., S. 244, Tabelle 3. [6]) Auf Wunsch von Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT ist hierbei gleich Gelegenheit genommen, einige unrichtige Indizierungen TAYLORS an Pulverdiagrammen des Spinelltypus richtig zu stellen.

Tabelle 2. Film Nr. 902. Ga_2ZnO_4 ohne *Ag*. Kameradurchmesser 57·3 mm. $2\vartheta' = 2d - 1{\cdot}25$. *Fe*-Strahlung. 25 Kilovolt, 15 Milliamp. 2 Stunden. Gelatinestäbchen, innerer Durchmesser 0·8 mm.

Int. beob.	$2d$	$2\vartheta'$	ϑ'	$\sin^2\vartheta'$	$\sin^2\vartheta'$ α-Linien	$\sin^2\vartheta'$ β-Linien	Indices
ssss	24·5	23·25	11·62	0·04056	3 · 0·01352		111
ssss	36·0	34·75	17·37	0·08912		8 · 0·01114	β 220
ss	39·7	38·45	19·22	0·10873	8 · 0·01355		220
s	42·2	40·95	20·47	0·12231		11 · 0·01112	β 311
stst	46·6	45·35	22·67	0·14855	11 · 0·01350		311
ssss	48·6	47·35	23·67	0·16117	12 · 0·01343		222
sss	51·0	49·75	24·87	0·17686		16 · 0·01105	β 400
ssss	56·0	54·75	27·37	0·21136	?		
s	56·6	55·35	27·67	0·21564	16 · 0·01348		400
ss	67·7	66·45	33·22	0·30015		27 · 0·01112	β 511, 333
ss	70·6	69·35	34·67	0·32359	24 · 0·01348		422
s	74·3	73·05	36·52	0·35414		32 · 0·01107	β 440
stst	75·5	74·25	37·12	0·36418	27 · 0·01349		511, 333
ststst	83·5	82·25	41·12	0·43249	32 · 0·01351		440
sss	88·2	86·95	43·47	0·47332	35 · 0·01352		531
sss	88·4	87·15	43·57	0·47505		43 · 0·01105	β 533
ssss	89·5	88·25	44·12	0·48467	36 · 0·01346		600, 442
sss	95·8	94·55	47·27	0·53956	40 · 0·01349		620
sss	98·3	97·05	48·52	0·56127		51 · 0·01101	β 711, 551
s	100·3	99·05	49·52	0·57855	43 · 0·01345		533
ss	101·9	100·65	50·32	0·59233	44 · 0·01346		622
ssss	105·1	103·85	51·92	0·61961		56 · 0·01106	β 642
sss	108·3	107·05	53·52	0·64651	48 · 0·01347		444
ss	109·3	108·05	54·02	0·65485		59 · 0·01110	β 731, 553
ss	113·4	112·15	56·07	0·68843	51 · 0·01350		711, 551
sss	116·1	114·85	57·42	0·71007		64 · 0·01109	β 800
s	122·1	120·85	60·42	0·75632	56 · 0·01350		642
ststst	127·6	126·35	63·17	0·79627	59 · 0·01350		731, 553
sss	132·6	131·35	65·62	0·82958		75 · 0·01106	β 751, 555
ssss	134·8	133·55	66·77	0·84442		76 · 0·01111	β 662
s	137·9	136·65	68·32	0·86354	64 · 0·01349		800

Tabelle 3.

Indices	Beobachtete Intensitäten			
	Ga_2ZnO_4	Zn_2TiO_4 nach Taylor	Zn_2SnO_4 nach Taylor	Al_2MgO_4 Spinell, Ceylon, nach Taylor[1]
	Fe-Strahlung	*Cu*-Strahlung	*Cu*-Strahlung	*Cu*-Strahlung
111	ssss	—	—	—
β 220	ssss	s	—	—
220	ss	s	m	m
β 311	s	—	m	m

[1]) Gegenüber den Tabellen Taylors (Z. physikal. Ch. (B) **9**, 241. 1930) sind die Indices nach Kontrolle an den Originalaufnahmen berichtigt. Einige entsprechende Änderungen sind an Taylors Tabellen 3 bis 5 anzubringen.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Indices	Beobachtete Intensitäten			
	Ga_2ZnO_4	Zn_2TiO_4 nach TAYLOR	Zn_2SnO_4 nach TAYLOR	Al_2MgO_4 Spinell, Ceylon nach TAYLOR
	Fe-Strahlung	*Cu*-Strahlung	*Cu*-Strahlung	*Cu*-Strahlung
(222)	—	—	—	ss
311	ststst	st	ststst	ststst
222	ssss	—	m	ss
(400)	sss	—	s	s
400	s	s	m	ststst
331	—	—	s	—
(422)	—	—	s	ss
(511, 333)	ss	—	m	m
422	ss	s	m	m
(440)	s	ss	m	m
511, 333	ststst	—	ststst	ststst
(531)	—	—	s	—
440	ststst	st	ststst	ststst
531	sss	—	m	m
(533)	sss	—	—	m
600, 442	ssss	—	—	—
620	sss	s	s	s
(622)	—	—	s	—
(444)	—	—	s	s
(711, 551)	sss	—	—	—
533	s	m	st	st
622	ss	s	st	ss
(642)	ssss	—	—	ss
444	sss	s	st	st
(731, 553)	ss	s	—	st
711, 551	ss	—	—	s
(800)	sss	—	s	s
642	s	m	m	st
731, 553	ststst	ststst	ststst	ststst
(751, 555)	sss	—	s	s
(662)	ssss	—	—	—
800	s	st	m	st

Aus allen drei Tabellen geht hervor, dass beim Zinkgallat nur gerade oder nur ungerade Indices, jedenfalls keine gemischten Indices auftreten. Das Gitter muss also kubisch flächenzentriert sein. Ferner sind, wie Tabelle 3 zeigt, die gleichen Reflexe mit im Verhältnis fast gleicher Intensität vorhanden, wie am Spinell von Ceylon, am Zinkorthostannat und am Zinkorthotitanat nach TAYLOR. Es liegt also auch unzweifelhaft ein Gitter vom Spinelltyp vor.

Mithin ist aber auch erwiesen, dass der Ersatz von Aluminium durch Gallium im Zinkspinell keine wesentliche Gitteränderung nach sich zieht. Die Gitterkonstante des künstlichen Zink-Aluminium-

pinells ist nach Holgersson[1]) $a = 8{\cdot}099 \pm 0{\cdot}003$ Å, die des Zinkgallats ist $a = 8{\cdot}323 \pm 0{\cdot}004$ Å. Dass der Elementarwürfel des Gallium-Zinkspinells etwas grösser als jener des Aluminats sein muss, ist bedingt durch den im Vergleich zum Aluminium (0·57 Å) grösseren Ionenradius des Galliums (0·62 Å).

Es sei in diesem Zusammenhang noch bemerkt, dass Tom F. W. Barth und E. Posnjak[2]) inzwischen die Darstellung des Magnesiumgallats Ga_2MgO_4 gelungen ist. Auch dieser Körper zeigt, wie zu erwarten, Spinellgitter.

Zusammenfassung.

Aus den Oxyden ZnO und Ga_2O_3 wurde durch Temperung im Heraeus-Ofen bei 1000° ein Zinkgallat Ga_2ZnO_4 hergestellt. Dieses erwies sich als ein weisser, feinkristalliner, isotroper, mithin regulärer Körper, dessen Lichtbrechung $n > 1{\cdot}74$ ist. Durch Debye-Aufnahmen wurde ein flächenzentriertes kubisches Gitter vom Spinelltyp nachgewiesen. Die Kante des Elementarwürfels ist zu 8·323 Å ermittelt. Die hieraus berechnete Dichte beträgt demnach $s = 6{\cdot}1544$. Es ist hiermit gezeigt, dass in einem Zinkspinell Al durch Ga ohne wesentliche Gitterbeeinflussung ausgetauscht werden kann, es also auch Gallium-spinelle gibt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit den Mitteln und Einrichtungen des Göttinger Mineralogischen Instituts auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt durchgeführt, dem ich hierfür bestens danke.

[1]) S. Holgersson, loc. cit., S. 71. [2]) Tom F. W. Barth and E. Posnjak, The Spinel structure: an example of variabel atom equipoints. J. Acad. Sci. Washington **21**, 255 bis 258. 1931.

Clausthal, z. Zt. Göttingen, Mineral.-Petrogr. Inst. d. Universität.
August 1931.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von W. Schramek:

„Das Röntgenfaserdiagramm als quantitativer Massstab für die Veränderung der Bausteine der Cellulosefaser durch chemische Prozesse“ Z. physikal. Ch. (B) **13**, 462. 1931, Tabelle 2 und 3, ist folgendes zu berichtigen:

An Stelle von	10 : 90	muss es heissen	90 : 10
	20 : 80		80 : 20
	30 : 70		70 : 30
	usw.		usw.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Über die Dipolmomente homologer Alkohole, Ester und Ketone.

Von

K. L. Wolf und W. J. Gross.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 31.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Messungen von Dipolmomenten homologer Alkohole, Ketone und Ester mitgeteilt. Die Messungen, die ergaben, dass die Grösse der Dipolmomente in den homologen Reihen mit der Kohlenstoffzahl alterniert, werden im Zusammenhang mit anderen alternierenden Eigenschaften kurz diskutiert.

Schliesslich wird eine spezielle Ausführung einer auf dem Schwebungsverfahren beruhenden Apparatur zur Dielektrizitätskonstantenmessung beschrieben, die in mancher Hinsicht besondere Vorteile bietet.

I. Die Grösse der Dipolmomente organischer Moleküle wird im wesentlichen durch die Teilmomente gewisser Gruppen bestimmt, also etwa der *CO*-Gruppe in den Ketonen oder der *OH*-Gruppe in den Alkoholen. Speziell bei gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer polaren Gruppe, also um bei obigem Beispiel zu bleiben, etwa den einwertigen Alkoholen und Ketonen, äussern sich Struktur und Grösse des Kohlenwasserstoffrestes, wenn man von den beiden ersten Gliedern der homologen Reihe absieht, meist kaum wahrnehmbar[1]). Es liegen aber bei einigen homologen Reihen Anzeichen dafür vor, dass die Grösse des Moments bei Zunahme der Kohlenstoffzahl in einer Kohlenwasserstoffkette alterniert [Alkohole, Ester, Ketone, Halogenide usw.[2])]. Da eine eindeutige Aussage darüber, ob solche alternierende Effekte tatsächlich bestehen, auf Grund der bisher vorliegenden Momentmessungen nicht möglich ist, erschien es von Interesse, für einige homologe Reihen Momentmessungen unter denselben Bedingungen mit möglichster Genauigkeit auszuführen. Die im folgenden

[1]) Bei den aliphatischen Äthern, bei denen das Moment mit wachsender Kettenlänge abnimmt, liegen Verhältnisse besonderer Art vor (Möglichkeit einer Momentverkleinerung durch Valenzwinkelspreizung am Sauerstoff). [2]) Zusammenstellung und Diskussion der diesbezüglichen Beobachtungen siehe Artikel von K. L. Wolf und O. Fuchs in dem von K. Freudenberg herausgegebenen Hand- und Hilfsbuch der Stereochemie. Wien 1930/1931.

mitgeteilten Messungen an homologen Alkoholen, Ketonen und Estern sind unter diesem Gesichtspunkt in Angriff genommen worden. Dabei wurde besonderes Gewicht auf die Messung der homologen Ester gelegt, da sich bei diesen eine Reihe weiterer interessanter Gesichtspunkte dadurch ergibt, dass bei diesen eine Änderung der stabilen Lage der Molekülteile aus räumlichen Gründen erfolgen könnte [aus der in den Säuren stabilen Lage[1]) der Fig. 1a im Sinne einer Änderung nach Fig. 1b].

Fig. 1.

Eine solche wäre z. B. bei den Tertiärbutylestern oder Estern mit räumlich ausgedehnten Kohlenwasserstoffringen möglich, bei denen aus dem gleichen Grunde das Einsetzen einer Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments bereits bei niedrigeren Temperaturen als bei den Estern mit normaler Kette erwartet werden könnte. Die Voraussetzung für Messungen an Estern dieser Art, über die in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit von H. L. Donle berichtet wird, bildet aber die genaue Kenntnis der Dipolmomente der homologen Ester mit unverzweigter Kette, so dass auf deren Bestimmung eben aus diesem Grunde besonderer Wert gelegt wurde.

II. Die Messungen wurden bei 22° C nach der Methode der Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation in verdünnten Lösungen (Lösungsmittel: Benzol, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff) ausgeführt, indem für eine Reihe von Lösungen (Molenbruch c_1 des gelösten Stoffes von etwa 0·02 bis etwa 0·15 variiert) die Dielektrizitätskonstante ε, die Dichte ϱ und der Brechungsexponent n bestimmt wurden. Die für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spektrums gemessenen Brechungsindices wurden mit Hilfe von Dispersionspapier[2]) auf unendlich grosse Wellenlängen extrapoliert.

---

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 128. 1929. Eucken und Meyer, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. L. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 27. 1930. — Aus dem gleichen Grunde wurden bei einigen Estern (essigsaures Propyl, propionsaures Methyl) die Lösungsmittel variiert. [2]) Dispersionspapier von Schleicher & Schüll, in dem mit Hilfe der bekannten Dispersionsformel der Kohlensäure (siehe O. Fuchs, Z. Physik **46**, 519. 1928) auf unendliche Wellenlänge extrapoliert wird.

Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ε wurde eine [im Anschluss an eine bereits früher beschriebene[1])] verbesserte Apparatur[2]) zusammengestellt. Die Messgenauigkeit beträgt $1\,^0/_{00}$ in $\varepsilon-1$ bei einer Temperaturkonstanz des Thermostaten, in dem sich der Flüssigkeitskondensator befindet, von $0{\cdot}03°$ C. Die Brechungsexponenten n wurden mit einem Refraktometer nach Pulfrich (Genauigkeit für $n_\infty = 0{\cdot}2\,^0/_{00}$), die Dichten ϱ mit einem geeigneten Dilatometer (Messgenauigkeit $0{\cdot}2\,^0/_{00}$) gemessen.

Die Dipolmomente wurden auf Grund der Messungen aus dem Wert von $({}_0P_1' + P_{UR_1}'')$ unter Berücksichtigung von P_{UR_1}'' (siehe weiter unten) erhalten. Dieser wird durch Extrapolation der nach Gleichung

$$P_1' + P_{UR_1}'' = \frac{(P_{12} - R_{\infty_{12}}) - c_2 (P_2 - R_{\infty_2})}{c_1}$$

bestimmten $(P_1' + P_{UR_1}'')$-Werte auf unendliche Verdünnung erhalten. Dabei bedeuten: c_1 den Molenbruch des gelösten Stoffes, c_2 den des Lösungsmittels, P die Molekularpolarisation, $R_\infty = P_{El}''$ die Molekularrefraktion bei unendlicher Wellenlänge, also die Elektronenverschiebungspolarisation. Der Index 1 bezieht sich auf den gelösten Stoff, der Index 2 auf das Lösungsmittel, der Index 12 auf die Lösung. Der Index 0 (links unten) bedeutet Extrapolation auf $c_1 = 0$, der Index UR Ultrarotanteil.

Die Berechnung der Dipolmomente selbst erfolgt dann nach der Debyeschen Formel

$$\mu = 0{\cdot}01273 \sqrt{T} \cdot \sqrt{{}_0P_1'} \cdot 10^{-18} \text{ E.S.E.}$$

Dazu ist die Kenntnis des Ultrarotgliedes der Molekularpolarisation P_{UR_1}'' Voraussetzung. Dieses wird, da exakte Angaben nicht möglich sind, gleich 15% von P_{El_1}'' gesetzt[3]). Neben diesen mit μ bezeichneten Momenten sind in den Tabellen auch die Momente μ' angegeben, die erhalten werden, wenn man das Ultrarotglied gleich Null setzt[4]).

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. **3**, 128. 1929. [2]) Siehe Anhang. [3]) Näheres über die Grösse des Ultrarotgliedes siehe in dem früher erwähnten Artikel von K. L. Wolf und O. Fuchs. [4]) Die angegebenen Fehlergrenzen sind durch die ε-Messung bedingt. Die durch die Unsicherheit des Ultrarotgliedes bedingten Fehler sind darin nicht enthalten, wie die angegebenen ε- und μ'-Werte zeigen.

III. Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen[1]) zusammengestellt:

1. Für die Alkohole,
2. für die Ketone und
3. für die Ester.

Tabelle 1. Lösungsmittel.

	ε	n_∞	ϱ	P_2	P''_{El_2}
Benzol	2·280	1·4745	0·87640	26·63	25·051
Heptan	1·953	1·3886	0·71310	33·88	33·105
Tetrachlorkohlenstoff	2·242	1·4456	1·59120	28·24	25·706

Tabelle 2. Methanol[2]).

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·01867	2·357	1·4739	0·87551	27·453	24·773	70·49	10·123	60·36
2	0·02727	2·395	1·4732	0·87528	27·841	24·621	70·91	9·28	61·63
3	0·04827	2·500	1·4717	0·87425	28·917	24·273	73·94	8·93	65·01
4	0·06749	2·605	1·4708	0·87338	29·898	23·976	75·00	9·13	65·88

$_0P'_1+P''_{UR_1}=59{\cdot}0\pm1$ $\qquad \mu'=1{\cdot}67_9$

$P''_{UR_1}=1$

$_0P'_1=58{\cdot}0\pm1$ $\qquad \mu=\mathbf{1{\cdot}66_4\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 3. Äthanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02252	2·374	1·4733	0·87487	27·765	24·803	76·74	14·03	62·71
2	0·02699	2·390	1·4729	0·87484	27·940	24·753	76·73	13·68	63·04
3	0·03647	2·440	1·4723	0·87387	28·538	24·650	78·84	14·04	64·80
4	0·06185	2·561	1·4697	0·87212	29·853	24·321	78·70	13·24	65·45

$_0P'_1+P''_{UR_1}=63{\cdot}0\pm1{\cdot}5$ $\qquad \mu'=1{\cdot}73_5$

$P''_{UR_1}=2$

$_0P'_1=61{\cdot}0\pm1{\cdot}5$ $\qquad \mu=\mathbf{1{\cdot}70_7\pm0{\cdot}02}$

[1]) Wo in den Tabellen kein Lösungsmittel angegeben ist, wurde Benzol verwandt. [2]) Die Dipolmomente sind in den Tabellen durchweg in 10^{-18} elektrostat. Einh. als Einheit angegeben.

Tabelle 4. Propanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02803	2·392	1·4722	0·87415	28·116	25·039	79·08	17·89	61·20
2	0·03010	2·399	1·4720	0·87394	28·207	24·834	78·90	17·84	61·06
3	0·04529	2·470	1·4708	0·87299	29·098	24·720	81·05	17·75	63·30
4	0·05598	2·519	1·4697	0·87214	29·696	24·632	81·34	17·56	63·78
5	0·06953	2·581	1·4683	0·87120	30·423	24·519	81·13	17·40	63·73

$_0P'_1+P''_{UR_1}=60·0\pm1·5$ $\quad \mu'=1·69_3$

$P''_{UR_1}=2·5$

$_0P'_1=57·5\pm1·5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1·65_7\pm0·02}$

Tabelle 5. Butanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02517	2·377	1·4726	0·87412	28·056	24·996	83·15	22·84	60·31
2	0·03326	2·413	1·4718	0·87350	28·555	24·968	84·41	22·55	61·86
3	0·04343	2·458	1·4709	0·87256	29·120	24·941	83·88	22·52	61·36
4	0·05347	2·499	1·4698	0·87196	29·740	24·896	84·74	22·16	62·58

$_0P'_1+P''_{UR_1}=61·0\pm1·5$ $\quad \mu'=1·70_7$

$P''_{UR_1}=3·3$

$_0P'_1=57·7\pm1·5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1·66_0\pm0·02}$

Tabelle 6. Aceton.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·01211	2·410	1·4735	0·87554	28·406	24·952	172·20	16·84	155·36
2	0·02274	2·524	1·4726	0·87486	29·879	24·863	169·55	16·75	152·80
3	0·02985	2·606	1·4720	0·87434	30·882	24·804	169·37	16·79	152·58
4	0·03878	2·704	1·4712	0·87361	32·043	24·732	166·13	16·56	149·57
5	0·04968	2·826	1·4703	0·87281	33·401	24·646	163·02	16·89	146·13

$_0P'_1+P''_{UR_1}=159·5\pm1·5$ $\quad \mu'=2·76_0$

$P''_{UR_1}=2·3$

$_0P'_1=157·2\pm1·5$ $\quad \boldsymbol{\mu=2·74_0\pm0·02}$

Tabelle 7. Methyläthylketon.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·01090	2·399	1·4742	0·87619	28·330	—	—	—	160·29
2	0·02632	2·569	1·4735	0·87594	30·534	—	—	—	153·69
3	0·03776	2·692	1·4733	0·87516	32·066	—	—	—	151·68
4	0·04904	2·823	1·4724	0·87455	33·604	—	—	—	149·83

$_0P'_1+P''_{UR_1}=161\pm2$ $\quad \mu'=2·77_3$

$P''_{UR_1}=3$

$_0P'_1=158\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=2·74_7\pm0·02}$

Tabelle 8. Methylpropylketon.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·01376	2·423	1·4731	0·87519	28·732	25·057	178·94	25·44	153·50
2	0·01757	2·465	1·4727	0·87494	29·322	25·056	179·22	25·27	153·95
3	0·03923	2·695	1·4704	0·87316	32·393	25·058	173·53	25·24	148·29
4	0·04950	2·803	1·4693	0·87231	33·762	25·057	170·74	25·17	145·57

$_0P'_1+P''_{UR_1}=156{\cdot}5\pm2{\cdot}5$ $\quad \mu'=2{\cdot}73_2$

$P''_{UR_1}=3{\cdot}7$

$_0P'_1=152{\cdot}8\pm2{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=2{\cdot}70_1\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 9. Methylbutylketon.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·00687	2·350	1·4739	0·87577	27·706	25·090	181·11	30·55	150·56
2	0·01020	2·377	1·4736	0·87563	28·120	25·099	171·28	29·71	141·57
3	0·01805	2·459	1·4729	0·87493	29·361	25·162	177·60	31·20	146·40
4	0·02990	2·575	1·4718	0·87380	31·006	25·213	173·41	30·54	142·87

$_0P'_1+P''_{UR_1}=153\pm2$ $\quad \mu'=2{\cdot}69_9$

$P''_{UR_1}=4{\cdot}2$

$_0P'_1=148{\cdot}8\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=2{\cdot}66_6\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 10. Ameisensaures Propyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0,02926	2·426	1·4712	0·87679	28·791	24·985	98·03	22·79	75·24
2	0·05005	2·530	1·4689	0·87679	30·262	24·945	99·02	22·92	76·10
3	0·07293	2·649	1·4664	0·87737	31·844	24·855	98·20	22·78	75·42
4	0.09569	2·764	1·4639	0·87746	33·340	24·840	96·81	22·85	73·96

$_0P'_1+P''_{UR_1}=78{\cdot}0\pm1{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}93_0$

$P''_{UR_1}=3$

$_0P'_1=75{\cdot}0\pm1{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}89_8\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 11. Ameisensaures *i*-Butyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02371	2·395	1·4713	0·87604	28·480	25·100	103·76	27·12	76·55
2	0·03642	2·462	1·4697	0·87561	29·464	25·135	103·68	27·35	76·33
3	0·05727	2·558	1·4669	0·87517	31·013	25·171	102·64	27·12	75.52
4	0·07603	2·647	1·4644	0·87487	32·352	25·205	101·60	27·08	74·53

$_0P_1+P''_{UR_1}=78{\cdot}0\pm1$ $\quad \mu'=1{\cdot}93_1$

$P''_{UR_1}=4$

$_0P'_1=74{\cdot}0\pm1$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}88_0\pm0{\cdot}01}$

Tabelle 12. Essigsaures Methyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·06388	2·545	1·4672	0·8788	30·092	24·576	80·26	17·61	62·65
2	0·08386	2·624	1·4650	0·8770	31·028	24·426	78·66	17·60	61·06
3	0·12110	2·782	1·4608	0·8810	32·818	24·150	77·49	17·63	59·86
4	0·16464	2·959	1·4558	0·8820	34·780	23·934	76·02	18·26	57·76

$_0P'_1+P''_{UR_1}=66{\cdot}0\pm1$ $\quad \mu'=1{\cdot}77_6$

$P''_{UR_1}=2{\cdot}5$

$_0P'_1=63{\cdot}5\pm1$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}74_2\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 13. Essigsaures Äthyl[1]).

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·05146	2·500	1·4822	0·8767	30·133	25·555	—	—	69·78
2	0·07018	2·595	1·4794	0·8776	31·145	25·459	—	—	68·83
3	0·09817	2·717	1·4755	0·8777	32·695	25·314	—	—	66·70
4	0·13540	2·883	1·4708	0·8785	34·858	25·258	—	—	65·02

$_0P'_1+P''_{UR_1}=72{\cdot}0\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}85_4$

$P''_{UR_1}=3$

$_0P'_1=69{\cdot}0\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}81_5\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 14. Essigsaures Propyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03954	2·452	1·4696	0·8766	29·385	25·120	95·81	26·78	69·03
2	0·05344	2·513	1·4668	0·8768	30·335	25·137	95·71	26·67	69·04
3	0·05938	2·535	1·4667	0·8766	30·694	25·157	94·80	26·89	67·96
4	0·07684	2·611	1·4647	0·8770	31·834	25·170	94·04	26·60	67·44
5	0·10010	2·710	1·4618	0·8771	33·303	25·209	93·15	26·62	66·53

$_0P'_1+P''_{UR_1}=70{\cdot}5\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}83_5$

$P''_{UR_1}=4$

$_0P'_1=66{\cdot}5\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}78_2\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 15. Essigsaures Propyl in Heptan.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04225	2·068	1·3879	0·7182	36·630	32·920	98·69	28·71	69·98
2	0·05247	2·092	1·3877	0·7194	37·190	32·854	96·59	28·32	68·27
3	0·06889	2·135	1·3874	0·7217	38·133	32·738	95·38	27·79	67·59
4	0·08270	2·171	1·3871	0·7236	38·914	32·633	94·43	27·40	67·03
5	0·10807	2·240	1·3868	0·7265	40·446	32·499	94·69	27·50	67·19

$_0P'_1+P''_{UR_1}=70{\cdot}5\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}83_5$

$P''_{UR_1}=4$

$_0P'_1=66{\cdot}5\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}78_2\pm0{\cdot}03}$

[1]) Gemessen von G. Briegleb.

Tabelle 16. Essigsaures Propyl in Tetrachlorkohlenstoff.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03333	2·388	1·4427	1·5630	30·857	25·785	107·05	28·08	78·97
2	0·04936	2·454	1·4413	1·5515	31·835	25·765	103·04	28·91	74·13
3	0·06433	2·522	1·4400	1·5371	32·950	25·806	101·39	27·25	74·14
4	0·08607	2·609	1·4380	1·5200	34·321	25·799	98·56	26·78	71·78
5	0·10419	2·637	1·4364	1·5047	35·511	25·815	97·60	26·75	70·85

$_0P'_1+P''_{UR_1}=80{\cdot}0\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}95_5$

$P''_{UR_1}=4$

$_0P'_1=76{\cdot}0\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}90_5\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 17. Essigsaures *n*-Butyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04250	2·476	1·4692	0·8758	29·983	25·327	105·34	31·53	73·81
2	0·06060	2·562	1·4667	0·8756	31·399	25·437	105·00	31·42	73·58
3	0·08205	2·658	1·4640	0·8752	32·999	25·576	103·95	31·44	72·51
4	0·11377	2·802	1·4599	0·8749	35·320	25·772	102·80	31·39	71·41

$_0P'_1+P''_{UR_1}=75{\cdot}6\pm0{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}90_0$

$P''_{UR_1}=4{\cdot}6$

$_0P'_1=71{\cdot}0\pm0{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}84_1\pm0{\cdot}01}$

Tabelle 18. Essigsaures *i*-Butyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·05517	2·535	1·4672	0·8748	30·989	25·431	105·25	31·94	73·31
2	0·08090	2·684	1·4638	0·8745	32·895	25·590	103·74	31·75	72·00
3	0·10754	2·766	1·4610	0·8742	34·810	25·783	102·69	31·86	70·83
4	0·13680	2·884	1·4563	0·8739	36·753	25·913	100·16	31·35	68·81

$_0P'_1+P''_{UR_1}=76{\cdot}6\pm1$ $\quad \mu'=1{\cdot}91_3$

$P''_{UR_1}=4{\cdot}6$

$_0P'_1=72{\cdot}0\pm1$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}85_4\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 19. Essigsaures *i*-Amyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04291	2·467	1·4684	0·87675	30·070	25·473	106·33	34·89	71·44
2	0·06978	2·582	1·4647	0·87673	32·160	25·740	105·67	34·93	70·74
3	0·07368	2·601	1·4641	0·87620	32·558	25·825	106·74	35·56	71·18
4	0·11284	2·765	1·4592	0·87616	35·472	26·196	104·81	35·20	69·61
5	0·12310	2·799	1·4580	0·87626	36·070	26·251	102·95	34·80	68·05

$_0P'_1+P''_{UR_1}=74{\cdot}5\pm1{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}88_6$

$P''_{UR_1}=4{\cdot}9$

$_0P'_1=69{\cdot}6\pm1{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}82_8\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 20. Propionsaures Methyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03174	2·398	1·4710	0·8773	28·394	24·968	81·83	22·44	59·39
2	0·05262	2·485	1·4687	0·8783	29·587	24·902	82·43	22·22	60·51
3	0·06593	2·533	1·4673	0·8785	30·289	24·873	82·10	22·34	59·76
4	0·08271	2·600	1·4654	0·8790	31·217	24·826	82·10	22·33	59·77
5	0·09607	2·647	1·4640	0·8796	31·835	24·788	80·94	22·32	58·62

$_0P'_1+P''_{UR_1}=63{\cdot}0\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}73_5$

$P''_{UR_1}=3$

$_0P'_1=60{\cdot}0\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}69_8\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 21. Propionsaures Methyl in Heptan.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04000	2·045	1·3873	0·7180	35·936	32·771	84·35	24·75	59·60
2	0·06000	2·090	1·3867	0·7204	36·857	32·536	82·69	23·62	59·07
3	0·09000	2·160	1·3857	0·7239	38·202	32·158	80·52	22·06	58·46
4	0·09978	2·184	1·3854	0·7255	38·599	31·981	80·35	21·79	58·56

$_0P_1+P''_{UR_1}=60{\cdot}5\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}70_0$

$P''_{UR_1}=3$

$_0P'_1=57{\cdot}5\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}65_7\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 22. Proprionsaures Methyl in Tetrachlorkohlenstoff.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03406	2·370	1·4426	1·5673	30·323	25·625	86·40	23·309	63·09
2	0·04022	2·390	1·4420	1·5639	30·612	25·581	87·27	22·603	64·67
3	0·05009	2·425	1·4411	1·5570	31·138	25·539	85·83	22·381	63·45
4	0·07572	2·518	1·4388	1·5390	32·487	25·430	84·74	22·070	62·67
5	0·09347	2·584	1·4372	1·5272	33·418	25·345	83·22	21·836	61·38

$_0P'_1+P''_{UR_1}=66{\cdot}0\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}77_1$

$P''_{UR_1}=3$

$_0P'_1=63{\cdot}0\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}73_5\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 23. Propionsaures Äthyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·03825	2·434	1·4700	0·8765	29·136	25·136	92·05	27·27	64·78
2	0·04930	2·480	1·4687	0·8765	29·863	25·161	92·15	27·28	64·87
3	0·07547	2·579	1·4656	0·8774	31·395	25·193	89·47	26·92	62·55
4	0·09761	2·668	1·4630	0·8774	32·736	25·238	88·99	26·97	62·02

$_0P_1+P''_{UR_1}=67{\cdot}5\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}79_6$

$P''_{UR_1}=4$

$_0P'_1=63{\cdot}5\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}74_3\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 24. Propionsaures Propyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04520	2·462	1·4687	0·87658	29·884	25·320	98·43	31·13	67·30
2	0·05093	2·495	1·4679	0·87655	30·350	25·361	99·32	31·12	68·20
3	0·06956	2·571	1·4655	0·87647	31·492	25·350	96·51	29·34	67·17
4	0·08785	2·638	1·4632	0·87664	32·784	25·582	96·51	31·09	65·42
5	0·09539	2·674	1·4622	0·87678	33·364	25·619	97·07	30·94	66·13

$_0P'_1+P''_{UR_1}=70{\cdot}0\pm2$ $\quad \mu'=1{\cdot}82_9$

$P''_{UR_1}=4{\cdot}6$

$_0P'_1=65{\cdot}4\pm2$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}76_7\pm0{\cdot}03}$

Tabelle 25. Propionsaures Butyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02067	2·369	1·4710	0·87619	28·300	25·282	106·63	36·24	70·39
2	0·04553	2·475	1·4686	0·87600	30·260	25·548	105·66	35·95	69·71
3	0·06713	2·564	1·4658	0·87589	31·895	25·778	104·43	35·87	68·56
4	0·08770	2·644	1·4631	0·87542	33·405	25·997	103·49	35·85	67·66

$_0P'_1+P''_{UR_1}=71{\cdot}5\pm1{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}84_8$

$P''_{UR_1}=5{\cdot}3$

$_0P'_1=66{\cdot}2\pm1{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}77_8\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 26. Buttersaures Methyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·04501	2·452	1·4690	0·8769	29·430	25·133	88·77	26·86	61·90
2	0·07232	2·551	1·4656	0·8777	30·974	25·159	86·65	26·53	60·12
3	0·10267	2·655	1·4612	0·8781	32·601	25·171	84·75	26·84	57·91
4	0·13670	2·783	1·4567	0·8790	34·527	25·186	84·38	26·04	58·35

$_0P'_1+P''_{UR_1}=65{\cdot}5\pm1{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}76_9$

$P''_{UR_1}=4{\cdot}9$

$_0P'_1=60{\cdot}6\pm1{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}70_7\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 27. Buttersaures Äthyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·05160	2·487	1·4680	0·8756	30·291	25·415	97·49	32·11	65·38
2	0·08056	2·600	1·4643	0·8756	32·257	25·600	96·23	31·86	64·37
3	0·09768	2·664	1·4620	0·8757	33·348	25·696	96·04	32·39	63·65
4	0·12570	2·767	1·4585	0·8757	35·105	25·863	93·89	31·55	62·34

$_0P'_1+P''_{UR_1}=68{\cdot}5\pm1$ $\quad \mu'=1{\cdot}80_9$

$P''_{UR_1}=5{\cdot}3$

$_0P'_1=63{\cdot}2\pm1$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}73_8\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 28. Valeriansaures Methyl.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·02542	2·367	1·4713	0·8762	28·226	25·218	88·67	31·63	57·04
2	0·03811	2·411	1·4696	0·8762	29·030	25·298	89·55	31·54	58·01
3	0·04676	2·444	1·4685	0·8761	29·613	25·353	89·83	31·40	58·43
4	0·09545	2·610	1·4623	0·8762	32·471	25·593	88·40	31·26	57·14
5	0·10001	2·625	1·4617	0·8762	32·824	25·670	88·17	31·23	56·94

$_0P'_1+P''_{UR_1}=59{\cdot}0\pm 2$ $\quad \mu'=1{\cdot}67_9$

$P''_{UR_1} = 5$

$_0P'_1 = 54{\cdot}0\pm 2$ $\quad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}60_6 \pm 0{\cdot}03}$

IV. In den Tabellen 29 bis 31 sind die gemessenen Momente, zum Teil zusammen mit Resultaten anderer Messungen an homologen Reihen, übersichtlich zusammengestellt. Aus den Tabellen ersieht man, dass dort, wo bereits andere Messungen vorliegen, die Übereinstimmung der verschiedenen Werte untereinander gut ist.

Tabelle 29. Alkohole.

Alkohol	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
Methanol . . .	$1{\cdot}66_4\pm 0{\cdot}02$	—	1·73	—	$1{\cdot}68_0$	—	—	1·65	1·64
Äthanol . . .	$1{\cdot}70_7\pm 0{\cdot}02$	—	1·72	—	$1{\cdot}69_6$	—	—	1·74	1·63
Propanol . . .	$1{\cdot}65_7\pm 0{\cdot}02$	1·66	—	—	$1{\cdot}65_7$	—	—	—	—
Butanol . . .	$1{\cdot}66_0\pm 0{\cdot}02$	—	—	1·65	$1{\cdot}65_9$	1·74	1·65	—	—

Tabelle 30. Ketone.

Keton	[1]	[10]
Aceton	$2{\cdot}74_0\pm 0{\cdot}02$	2·71
Methyläthylketon	$2{\cdot}74_7\pm 0{\cdot}02$	2·79
Methylpropylketon	$2{\cdot}70_1\pm 0{\cdot}03$	2·72
Methylbutylketon	$2{\cdot}66_6\pm 0{\cdot}02$	2·73

[1]) Eigene Messungen. [2]) Gosh, Nature **123**, 413. 1929. [3]) Højenahl, Studies of Dipole-Moments, Kopenhagen 1928. Physikal. Z. **30**, 391. 1929. [4]) Lange, Z. Physik **33**, 169. 1925. [5]) J. B. Miles, Physic. Rev. **34**, 964. 1929. [6]) C. P. Smyth und W. N. Stoops, J. Am. chem. Soc. **51**, 3312. 1929. [7]) C. P. Smyth und R. W. Dornte, J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931. [8]) J. O. Strathan, Physic. Rev. **31**, 653. 1928. [9]) J. W. Williams, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **20**. 1930. [10]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928.

Tabelle 31. Ester der Monocarbonsäuren.

Ester	[1]	[2]
Ameisensaures Propyl . . .	$1{\cdot}89_3 \pm 0{\cdot}02$	
„ *i*-Butyl . . .	$1{\cdot}88_0 \pm 0{\cdot}01$	
Essigsaures Methyl	$1{\cdot}74_2 \pm 0{\cdot}02$	1·75
„ Äthyl	$1{\cdot}81_5 \pm 0{\cdot}03$	1·81
„ Propyl	$1{\cdot}78_2 \pm 0{\cdot}03$	1·86
„ *n*-Butyl	$1{\cdot}84_1 \pm 0{\cdot}02$	1·85
„ *i*-Butyl	$1{\cdot}85_4 \pm 0{\cdot}02$	1·87
„ *i*-Amyl	$1{\cdot}82_3 \pm 0{\cdot}02$	1·91
Propionsaures Methyl . . .	$1{\cdot}69_3 \pm 0{\cdot}03$	
„ Äthyl	$1{\cdot}74_2 \pm 0{\cdot}03$	
„ Propyl . . .	$1{\cdot}76_7 \pm 0{\cdot}03$	
„ Butyl	$1{\cdot}77_8 \pm 0{\cdot}02$	
Buttersaures Methyl	$1{\cdot}70_7 \pm 0{\cdot}02$	
„ Äthyl	$1{\cdot}73_8 \pm 0{\cdot}02$	
Valeriansaures Methyl . . .	$1{\cdot}60_6 \pm 0{\cdot}03$	

Von besonderem Gewicht ist, dass die eigenen, nach der Methode der Konzentrationsabhängigkeit gewonnenen Werte mit den von Miles angegebenen Werten, die nach der Methode der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation des Dampfes gemessen wurden, fast identisch sind, da bei letzteren die Unsicherheit bezüglich des Ultrarotgliedes eliminiert ist. Die Ketone stimmen mit den früheren Messungen von K. L. Wolf, die durch Extrapolation aus Lösungen wesentlich grösserer Konzentration gewonnen wurden, gut überein. Bezüglich der Estermomente, die zum Teil bereits von Müller und Sack gemessen sind, ist zu sagen, dass die Messungen dieser beiden Autoren insoweit nicht als hinreichend zuverlässig angesehen werden können, als dort die von Kahlbaum bezogenen Substanzen ohne vorherige ausreichende Reinigung zu den Messungen verwandt worden sind. Eine Reinigung erwies sich aber nach unseren Erfahrungen als unbedingt notwendig, da in mehreren Fällen aus den ungereinigten Präparaten nur 30 bis 50 % in vollkommener Reinheit erhalten wurden[3]).

[1]) Eigene Messungen. [2]) Müller und Sack, Physikal. Z. **31**, 174. 1930.
[3]) Alle Substanzen, an denen unsere Messungen ausgeführt wurden (Kahlbaum „rein" bzw. „reinst") sind nach den für optische Reinheit üblichen Methoden gereinigt. Die Reinheit wurde, wo trotzdem noch Vorsicht geboten schien, durch Messung der Ultraviolettabsorption geprüft.

Beim Vergleich der Momentwerte innerhalb einer homologen Reihe zeigt sich, wie man am besten aus den für einige Beispiele gegebenen Darstellungen der Fig. 2 bis 5 sieht, dass dieselben mit der Kohlenstoffzahl N des Kohlenwasserstoffrestes[1]) alternieren. Allgemein scheinen Moleküle mit geradzahliger Kohlenstoffzahl ein höheres Moment zu haben, als die mit ungeradzahliger. Ausserdem scheint die Grösse

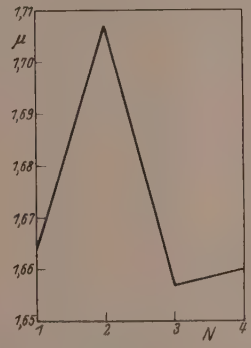


Fig. 2. Momente der Alkohole.

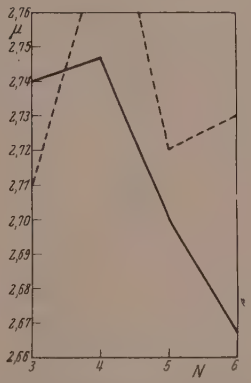


Fig. 3. Momente der Ketone.

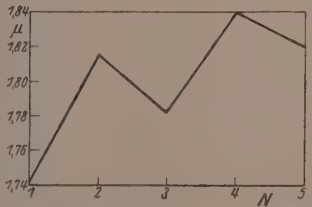


Fig. 4. Momente der Essigsäureester.

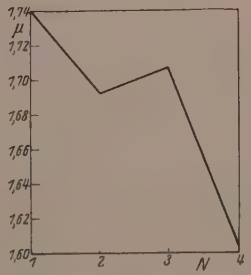


Fig. 5. Momente der Methylester der Monocarbonsäuren.

des Moments mit wachsender Kohlenstoffzahl der Kette asymptotisch einem Endwert zuzustreben. Speziell bei den Estern ist aus den Fig. 4 und 5 ersichtlich, dass ihre Momente sich je nachdem, ob man die Zahl der Kohlenstoffatome auf der Seite des Alkohol- oder auf der Seite

[1]) In den Figuren bezieht sich N auf die Kohlenstoffzahl des Restes, in dem N variiert wird, so dass also etwa im Essigsäuremethylester $N=1$ ist.

des Säurerestes variiert, verschieden verhalten. Während z. B. die Momente der Essigsäureester (Fig. 4) mit wachsender Kettenlänge grösser werden, nehmen die der Methylester der homologen Säurereihe (Fig. 5) mit wachsender Kettenlänge ab.

Dass die alternierenden Eigenschaften tatsächlich den Momenten zukommen und nicht nur vorgetäuscht sind, zeigt die Fig. 6, aus der hervorgeht, dass die Gesamtpolarisation, nicht aber P''_{El} alterniert.

V. Das Auftreten dieser alternierenden Dipolmomente zeigt besonders deutlich, dass die Ursache von alternierenden Effekten unmittelbar auf den Bau des Einzelmoleküls zurückgeführt werden kann, was aus den meisten anderen Eigenschaften, bei denen alternierende

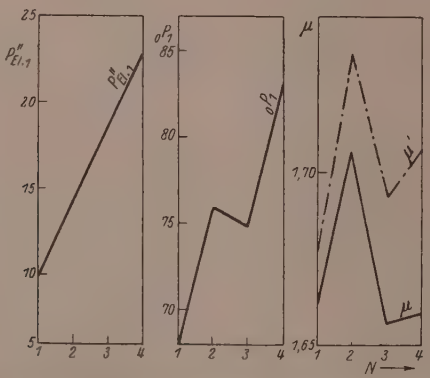


Fig. 6. Refraktion, Polarisation und Dipolmomente der Alkohole.

Effekte schon länger bekannt sind, nicht ohne weiteres geschlossen werden darf. Die Tatsache, dass die Dipolmomente alternieren, gibt also Anhaltspunkte für eine weitere theoretische Behandlung alternierender Eigenschaften überhaupt. Es erscheint deshalb angebracht, in diesem Zusammenhang eine Übersicht über eine Reihe anderer alternierender Eigenschaften zu geben, deren theoretische Deutung zum grössten Teil noch aussteht.

Zunächst sei auf die Arbeiten von H. Meerwein[1]) hingewiesen, in denen auf Grund rein chemischer Beobachtungen an Pinakolinumlagerungen bereits früher auf eine alternierende „Valenzbeanspruchung" geschlossen wurde, was offensichtlich ebenfalls, wenn auch in

[1]) H. Meerwein, Lieb. Ann. **419**, 121. 1919.

physikalisch wenig übersichtlicher Art, darauf hindeutet, dass alternierende Effekte unmittelbar durch den Bau des Moleküls gegeben sind.

Ähnliches gilt für die Verseifungs-, Veresterungs-[1]) und Dissoziationskonstanten, deren Differenzen für je zwei benachbarte Glieder der Reihe der homologen Äthylester in der Fig. 7, bzw. deren Zahlenwerte für die Monocarbonsäure in Fig. 8 eingetragen sind.

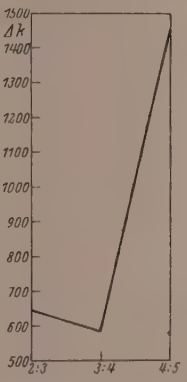


Fig. 7. Differenzen der Verseifungskonstanten der Monocarbonsäureäthylester.

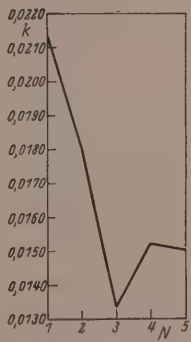


Fig. 8. Dissoziationskonstanten der Monocarbonsäuren.

Eine Reihe weiterer alternierender Effekte ersieht man aus den Fig. 9 bis 11[2]). Dabei ist zu beachten, dass Gruppen dieser alternierenden Effekte wohl zum grossen Teil gemeinsam auf Grund thermodynamischer Zusammenhänge betrachtet werden müssen und dass ferner bei den ersten Gliedern der einfachen homologen Reihen, sowie bei den ersten Gliedern der Reihen der zweibasischen Säuren[3]) und bei Ketten mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen besondere Verhältnisse vorliegen. Die theoretische Behandlung dieser Zusammenhänge soll einer späteren Arbeit vorbehalten werden.

Abschliessend sei betont, dass die chemischen Eigenschaften (ebenso wie ein Teil der physikalischen) besonders dadurch für eine exakte Diskussion oft ungeeignet sind, dass ihre Kenntnis nur durch relativ grobe Eingriffe in das Molekülgefüge gewonnen werden und eventuelle Parallelreaktionen nicht klar genug von dem Hauptvorgang getrennt

[1]) Siehe z. B. A. Michael und Kwolgast, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3157. 09. [2]) Die Zahlenwerte sind aus Landolt-Börnstein, Critical Tables und physikal. Ch. **50**, 43. 1905 entnommen. [3]) Hier sollten vor allem Absorptionsmessungen mehr als bisher herangezogen werden.

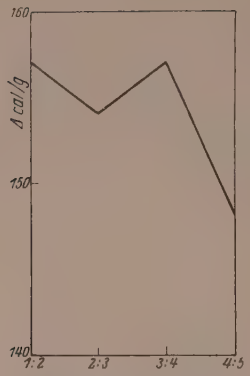


Fig. 9a. Differenzen der Verbrennungswärmen der Alkohole.

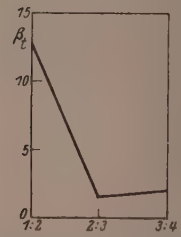


Fig. 9b. Differenzen der mittleren Kompressibilität zwischen 100 und 500 Atm

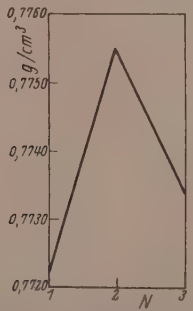


Fig. 9c. Spez. Gewicht der Alkohole beim kritischen Punkt.

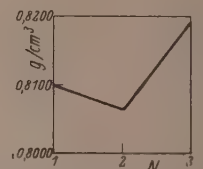


Fig. 9d. Spez. Gewicht der Alkohole bei 0° C.

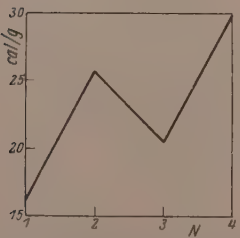


Fig. 9e. Schmelzwärmen der Alkohole.

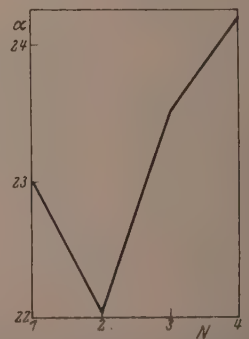


Fig. 9f. Kapillaritätskonstanten gegen den eigenen Dampf bei 20° (in α dyn/cm der Alkohole.

Fig. 10a. Differenz der Verbrennungswärmen der Monocarbonsäuren.

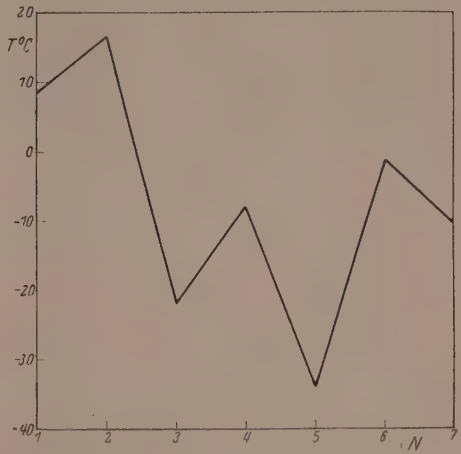


Fig. 10b. Schmelzpunkte der Monocarbonsäuren.

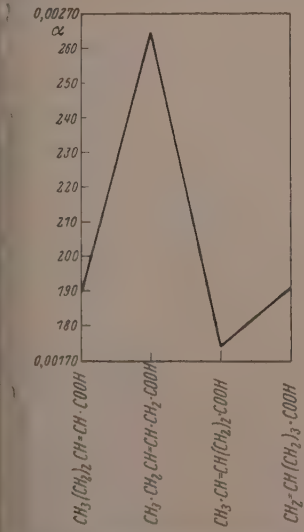


Fig. 10c. Einfluss der Stellung der Doppelbindung auf die Leitfähigkeit α.

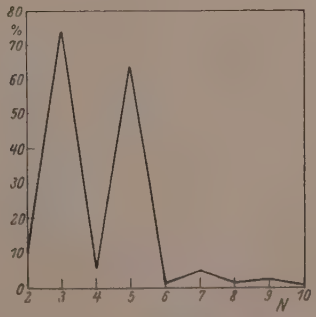


Fig. 10d. Löslichkeit der Dicarbonsäuren in Wasser bei 20°.

werden können. Sie geben zwar qualitativ einwandfrei den Beweis dafür, dass die gerade bzw. ungerade Zahl der Kohlenstoffatome innerhalb einer Reihe sich in den Moleküleigenschaften alternierend äussert, eignen sich aber als Basis einer eingehenden Diskussion weniger als solche Eigenschaften, die unmittelbar das Einzelmolekül charakterisieren, wie das bei den Dipolmomenten der Fall ist, deren Messung zudem keine energischen Eingriffe in das Molekülgefüge erfordert.

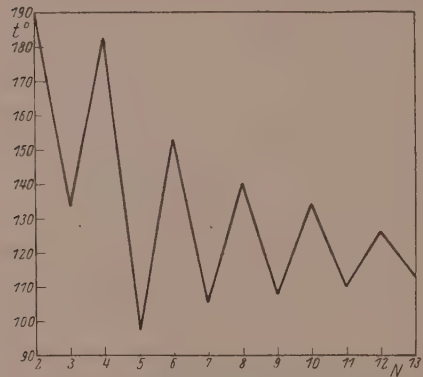


Fig. 10e. Schmelzpunkte der Dicarbonsäuren.

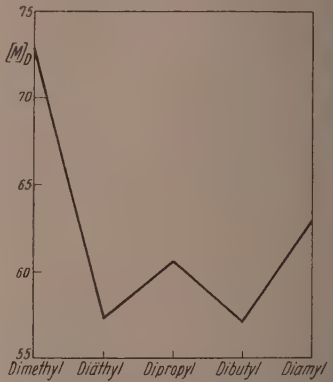


Fig. 10f. Drehungsvermögen der Chlorbernsteinsäureester[1]).

VI. Anhang. Bei dem Bau der Apparatur zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde von einer vorhandenen, auf der Schwebungsmethode beruhenden Apparatur ausgegangen, mit dem Ziel, die Messgenauigkeit und Handlichkeit der Apparatur entsprechend den höheren Anforderungen zu steigern.

Eine Erhöhung der Messgenauigkeit, die dadurch gefordert wurde, dass die relativ kleinen Dipolmomente der Ester und Alkohole möglichst genau gemessen werden sollten, wurde durch bessere Anordnung der Schwingungskreise, vollkommene Abschirmung gegen äussere elektrische Störungen und weitgehenden Schutz gegen mechanische Erschütterungen erzielt.

Der Gesichtspunkt leichter Handhabung schien dadurch gegeben, dass die Dipoleigenschaften heute bereits so weit bei der Behandlung von organischen Problemen Beachtung finden, dass es vorteilhaft sein dürfte, eine Apparatur angeben zu können, die auch im Praktikum oder in der Hand physikalisch weniger gut vorgebildeter Chemiker sicheres und leichtes Arbeiten gewährleistet und fabrikmässig hergestellt werden kann. Die Apparatur[2]) sei im folgenden kurz beschrieben:

[1]) Walden, Z. physikal. Ch. **17**, 245. 1895. Siehe auch Handb. d. Physik **20**, 929, Fig. 5. Guye und Chavanne, C. r. **120**, 452. [2]) Dieselbe wird, nach unseren Angaben gebaut, von der Firma Spindler & Hoyer, Göttingen, jetzt in den Handel gebracht.

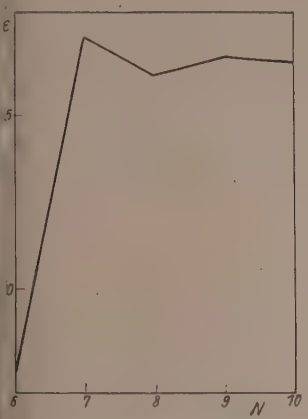


Fig. 11a. Dielektrizitätskonstanten der Paraffine bei 20°.

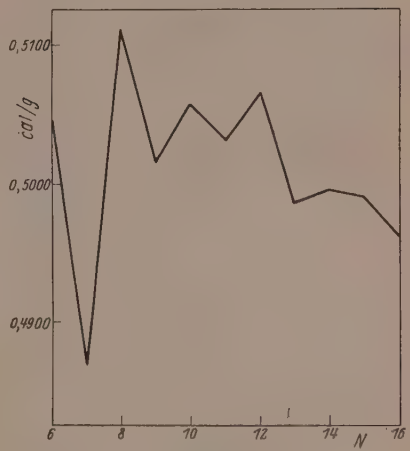


Fig. 11b. Spez. Wärme (c_p) der Paraffine.

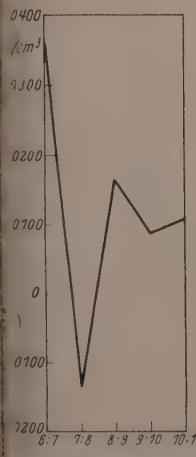


Fig. 11c. Differenz der Dichten der Paraffine.

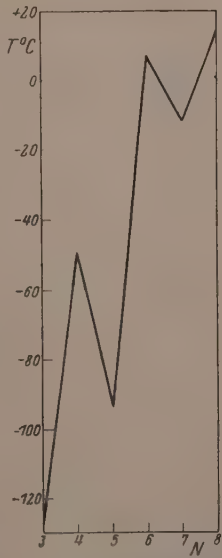


Fig. 11d, Schmelzpunkte der cyclischen Kohlenwasserstoffe.

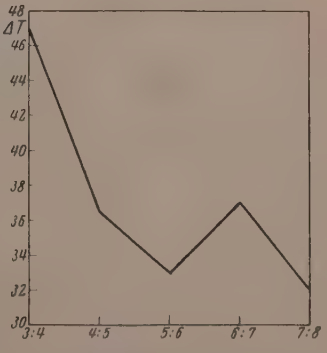


Fig. 11e. Differenzen der Siedepunkte der cyclischen Kohlenwasserstoffe.

Sie besteht aus zwei Schwingungskreisen, die durch eine Doppelspule miteinander gekoppelt sind, von der die Schwebungen über einen Verstärker auf ein Telephon übertragen werden. Die Fig. 12 zeigt den einen Schwingungskreis in einem Anordnungs-, den anderen in einem Schaltschema. Zwischen den beiden Schwingungskreisen befindet sich die Verstärkeranordnung. Sowohl die Schwingungskreise als auch der Verstärker sind in einen dreigeteilten, geerdeten Kasten eingebaut. Dadurch sind sie sowohl nach aussen als auch gegeneinander vollkommen abgeschirmt. Die Zuführung zum Flüssigkeits- bzw. Normalluftkondensator befindet sich in einem geerdeten Metallrohr.

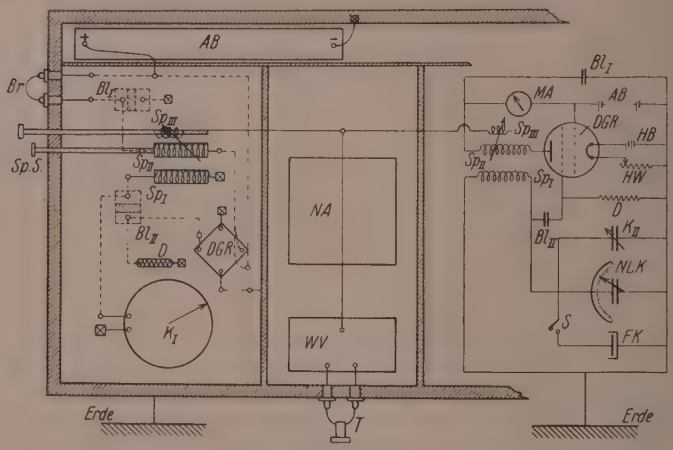


Fig. 12.

DGR – RE 074d
K_I = Drehkond. 1000 cm
K_{II} = „ 500 „
NLK = Normalluftkond.
FK = Flüssigkeitskond.
Sp_I = Wabenspule 75
Sp_{II} = „ 100
Sp_{III} = Koppelspule 3 Wdg.

Bl_I = Blockkond. 250 cm
Bl_{II} = „ 100 „
D = Widerstand 2 Meg Ω
AB = Anodenbatterie
HB = Heizbatterie
HW = Heizwiderstand

MA = M. Amperemeter
WV = Widerst.-Verstärker
NA = Netzanschluss
T = Telephon
S = Schalter
SpS = Spulenschwenker
Br = Brücke
⊠ = Erde

Die Schwingungskreise sind auf Pertinaxplatten aufgebaut, deren Unterseiten mit Kupferblech bezogen sind. Sie können in den geerdeten Kasten federnd eingesetzt werden, wobei gleichzeitig ihr Kupferbezug geerdet wird. Das wird ausgenutzt, indem alle Erdungen der Schwingungskreise durch die gelochte Grundplatte mit dem Kupferbezug verbunden werden. Dadurch wird eine weitgehende Platzersparnis und Übersichtlichkeit erzielt. Zugleich werden Überschneidungen und parallellaufende Drähte weitgehend vermieden, wodurch undefinierte Zusatzkapazitäten auf ein Minimum herabgedrückt werden.

Die Daten der Einzelteile sind aus der Zeichenerklärung der Fig. 12 zu ersehen. Die Kombination der verwendeten Selbstinduktionen und Kapazitäten ergibt Wellenlängen von 200 bis 1000 m.

Neben den Schwingungskreisen verdiente, wenn eine höhere Messgenauigkeit erzielt werden sollte, vor allem der Flüssigkeitskondensator besondere Beachtung. Seine Eigenkapazität sollte möglichst gross und absolut reproduzierbar sein. Sie ist bezüglich ihrer Grösse durch den Messbereich und die Messgenauigkeit des verwendeten Normalluftkondensators[1]) nach oben begrenzt und beträgt für den in Fig. 13 dargestellten Kondensator 104·97 cm, wenn die grösste der dazugehörigen Satzkapazitäten eingesetzt wird, und 20 cm mit der kleinsten Innenbelegung. Die Konstanz ist in der durch die Messgenauigkeit des Normalluftkondensators gegebenen Grenze (0·075 $\mu\mu$F) gewährleistet. Durch Verwendung der der grössten Kapazität entsprechenden Innenbelegung ist es möglich, selbst bei Molekülen, deren Dipolmoment nur wenig über $1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. liegt, bei Molenbrüchen von 0·005 die Dielektrizitätskonstante hinreichend genau zu messen, wodurch einmal eine sichere Extrapolation auf $c_1 = 0$[2]) und die Möglichkeit auch bei relativ schwer löslichen Substanzen noch exakte Momentmessungen auszuführen, gegeben wird. Der Kondensator ist auch zur Messung von luftempfindlichen Substanzen geeignet. Er ermöglicht ferner, was bei schwer darstellbaren Substanzen wichtig ist, ein verlustfreies Zurückgewinnen der Lösung und gestattet schliesslich die Ausführung von Messungen unter Überdruck.

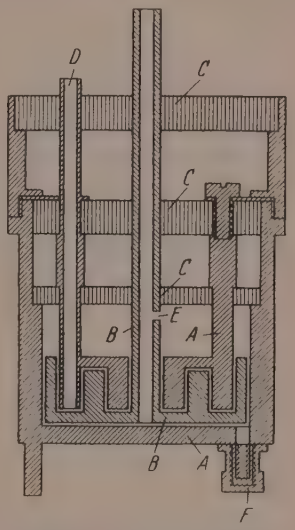


Fig. 13. A = Äussere Belegung. B = Innere Belegung. C = Glasplatten. D = Einguss. E = Luftabzug. F = Ausguss.

Bei Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ist es vorteilhaft, dass die aus Rotguss (vergoldet) bestehende äussere Belegung als Flüssigkeitsgefäss dient (direktes Einsetzen in den Thermostaten; sehr schneller Temperaturausgleich). Gegen die vom Thermostaten verschiedene Aussentemperatur ist der bei der Messung wirksame Teil des Kondensators durch ein System von eingeschliffenen Glasplatten isoliert.

[1]) Normalluftkondensator von Spindler & Hoyer, Nr. 767. [2]) Z. B. bei den stark assoziierten Alkoholen (nichtlinearer Verlauf der ε—c_1-Kurve bis zu sehr kleinen Konzentrationen) von besonderer Wichtigkeit.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1931.

Über Dipolmomente von Estern mit verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffresten.

Von

H. L. Donle.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 31.)

Es werden die Messungen der Dipolmomente von Estern mit verzweigten und ringförmigen Kohlenwasserstoffresten sowie von aromatischen Estern mitgeteilt und diskutiert. Ferner wird auf Grund der Messungen ein Winkelwert für die Lage des Moments in den aliphatischen Benzoesäureestern und in den Phenylestern relativ zum Benzolring berechnet und zur Berechnung der Momente von disubstituierten Benzolderivaten verwendet.

I. Die Dipolmomente der homologen aliphatischen Ester mit normalen Kohlenwasserstoffresten sind, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wird, ebenso wie die Dipolmomente in den meisten anderen homologen Verbindungsreihen fast unabhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette. Während jedoch bei anderen aliphatischen Verbindungen mit nur einer stark polaren Gruppe, z. B. bei den Alkoholen und Ketonen, auch Verzweigung in der Kohlenwasserstoffkette die Werte der Dipolmomente nur unwesentlich ändert, konnte bei den Estern erwartet werden, dass ein Einfluss der Struktur der Kohlenwasserstoffreste sich in der Grösse des Moments deutlich äussern würde, da die beiden Teilmomente $C{=}O$ und $O{-}R$ der $\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R$-Gruppe, falls der unmittelbar am Sauerstoff sitzende Teil des Restes R räumlich viel Platz beansprucht, aus sterischen Gründen eine Aufrichtung aus ihrer stabilen antiparallelen Lage[1]) zueinander erfahren könnten, die eine Vergrösserung des Dipolmoments zur Folge hat. In diesem Falle wäre dann auch mit dem Einsetzen einer Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments bereits bei niedrigeren Temperaturen als bei Estern mit normaler Kohlenstoffkette zu rechnen[2]).

---

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 128. 1929. Eucken und Meyer, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. [2]) Dies trifft nur für einbasische Säuren zu; bei zweibasischen liegen die Verhältnisse anders (siehe C. P. Smyth und W. S. Walls, J. Am. chem. Soc. **53**, 527. 1931).

Von solchen Überlegungen ausgehend, wurden in der folgenden Arbeit die Dipolmomente einer Reihe von Estern mit komplizierteren Kohlenwasserstoffresten gemessen, und zwar: 1. Estern von aliphatischen Alkoholen mit verzweigter Kette, 2. Estern von Alkoholen mit gesättigten Ringsystemen[1]), 3. Estern von aromatischen Säuren und Phenolen. Die Beobachtungen an den zuletzt genannten Verbindungen schienen ausserdem im Hinblick auf Induktionswirkungen im Benzolring[2]), deren weitere Untersuchung auf dem Wege der Ultraviolettabsorptionsmessungen in Angriff genommen ist, von besonderem Interesse.

II. Die Messungen wurden bei 22° C in Benzol als Lösungsmittel mit der in der vorhergehenden Arbeit[3]) beschriebenen Methode und Apparatur ausgeführt. Die Berechnung geschah nach dem dort angegebenen Verfahren, wobei alles über Messgenauigkeit usw. Gesagte, für diese Arbeit Geltung hat. Die folgenden Tabellen bringen die Messergebnisse, nach der in Abschn. I gegebenen Anordnung zusammengestellt.

Tabelle 1. Benzol.

$\varepsilon = 2{\cdot}280$	$n_\infty = 1{\cdot}47480$	$\varrho = 0{\cdot}87654$
$P_2 = 26{\cdot}630$	$P''_{El_2} = 25{\cdot}050$	

Tabelle 2[4]). Essigsäureisopropylester.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	$R_{\infty 12}$	P_{12}	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·11187	2·819	0·87222	1·45830	25·26	34·92	100·71	26·96	73·75
2	0·09000	2·706	0·87302	1·46140	25·22	33·29	100·59	26·95	73·63
3	0·06796	2·601	0·87388	1·46460	25·18	31·71	101·32	26·96	74·36
4	0·05090	2·522	0·87458	1·46700	25·13	30·49	102·36	26·72	75·65

$_0P'_1 + P''_{RU_1} = 75{\cdot}7 \pm 2{\cdot}5$ $\qquad \mu' = 1{\cdot}89_3 \pm 0{\cdot}015$

$P''_{RU_1} = 4{\cdot}0$

$_0P'_1 = 71{\cdot}7 \pm 2{\cdot}5$ $\qquad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}85_1 \pm 0{\cdot}03}$

[1]) Siehe Donle und Wolf, Z. physikal. Ch. (B) 8, 55. 1930. Die Messungen bedeuten eine Ergänzung der dort mitgeteilten Beobachtungen. [2]) Siehe K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) 13, 201. 1931. [3]) K. L. Wolf und W. J. Gross, Z. physikal. Ch. (B) 14, 322. 1931. [4]) Die Momente sind in Tabelle 2 bis 19 angegeben in $1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. als Einheit.

Tabelle 3[1]). Isopropanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12415	2·845	1·46140	0·86512	33·37	24·06	80·91	17·11	63·80
2	0·08516	2·659	1·46610	0·86836	31·38	24·41	82·34	17·57	64·77
3	0·06363	2·554	1·46770	0·87030	30·15	24·55	81·94	17·26	64·68
4	0·04853	2·486	1·46920	0·87180	29·32	24·66	82·01	17·12	64·89
5	0·04481	2·469	1·47020	0·87202	29·12	24·73	81·31	17·20	64·14
6	0·03728	2·434	1·47100	0·87276	28·67	24·78	80·53	17·30	63·36

$_0P'_1+P''_{UR_1} = 63{\cdot}0 \pm 2{\cdot}5$ $\quad \mu' = 1{\cdot}72_6 \pm 0{\cdot}035$

$P''_{UR_1} = 2{\cdot}6$

$_0P'_1 = 60{\cdot}4 \pm 2{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}69_9 \pm 0{\cdot}035}$

Tabelle 4. Essigsäuretertiärbutylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·06920	2·609	1·46470	0·87830	32·05	25·38	104·91	29·80	75·11
2	0·06036	2·576	1·46610	0·87806	31·52	25·35	107·48	30·04	77·44
3	0·05227	2·534	1·46740	0·87788	30·83	25·30	106·85	29·92	76·93
4	0·04578	2·505	1·46800	0·87770	30·37	25·27	108·66	29·91	78·75
5	0·03801	2·467	1·46940	0·87752	29·75	25·25	108·55	30·33	78·22

$_0P'_1+P''_{UR_1} = 81{\cdot}0 \pm 2{\cdot}0$ $\quad \mu' = 1{\cdot}96_6 \pm 0{\cdot}025$

$P''_{UR_1} = 4{\cdot}5$

$_0P'_1 = 76{\cdot}5 \pm 2{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}91_2 \pm 0{\cdot}025}$

Tabelle 5[2]). Tertiärbutanol.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12294	2·609	1·46010	0·86160	32·44	24·66	73·81	21·89	51·92
2	0·08547	2·571	1·46400	0·86588	30·85	24·77	75·88	21·75	54·13
3	0·06080	2·491	1·46700	0·86874	29·74	24·85	77·63	21·84	55·79
4	0·04446	2·440	1·46930	0·87074	29·01	24·92	79·93	22·22	57·71
5	0·03607	2·413	1·47020	0·87168	28·63	24·95	81·74	22·30	59·50

$_0P'_1+P''_{UR_1} = 61{\cdot}0 \pm 1{\cdot}5$ $\quad \mu' = 1{\cdot}71_0 \pm 0{\cdot}028$

$P''_{UR_1} = 3{\cdot}3$

$_0P'_1 = 57{\cdot}7 \pm 1{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}66_1 \pm 0{\cdot}022}$

---

[1]) Bereits früher gemessen von Stranathan (Physic. Rev. (2) **31**, 653. 1928) zu 1·74, Gosh (Nature **123**, 413. 1929) zu 1·78. Die Ursache dafür, dass diese Werte zu gross sind, beruht offensichtlich auf falscher Extrapolation (zu konzentrierte Lösungen). [2]) C. P. Smyth and R. W. Dornte, J. Am. chem. Soc. **53**, 545. 1931, zu $1{\cdot}65 \cdot 10^{-18}$.

Tabelle 6. Propionsäure-*l*-menthylester.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·10731	2·721	0·88400	1·46380	38·10	28·834	133·67	60·47	73·27
2	0·06772	2·570	0·88148	1·46780	33·94	27·458	134·55	60·64	73·90
3	0·05816	2·532	0·88072	1·46880	32·93	27·124	135·11	60·90	74·20
4	0·04782	2·488	0·88010	1·46970	31·80	26·751	134·73	60·69	74·03
5	0·03854	2·452	0·87942	1·47070	30·84	26·421	135·93	60·71	75·22
6	0·02848	2·405	0·87884	1·47170	29·70	26·059	134·35	60·64	73·76

$_0P'_1+P''_{UR_1}=75{\cdot}0\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=1{\cdot}89_7\pm0{\cdot}020$

$P''_{UR_1}=9{\cdot}1$

$_0P'_1=65{\cdot}9\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}77_5\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 7. *n*-Buttersäure-*l*-menthylester.

	c_1	ε	n_∞	P_{12}	ϱ	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·11331	2·707	1·46340	38·92	0·88370	30·24	135·05	65·05	69·99
2	0·09283	2·638	1·46520	36·74	0·88252	29·42	135·48	65·16	70·32
3	0·07703	2·573	1·46670	34·91	0·88174	28·78	134·04	65·26	68·78
4	0·05894	2·507	1·46840	32·96	0·88040	28·06	133·91	65·35	68·55
5	0·03992	2·437	1·47040	30·93	0·78932	27·28	134·11	65·51	68·60

$_0P'_1+P''_{UR_1}=67{\cdot}7\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=1{\cdot}80_7\pm0{\cdot}025$

$P''_{UR_1}=9{\cdot}8$

$_0P'_1=57{\cdot}9\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}66_4\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 8. *n*-Buttersäure-*l*-bornylester.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·1084	2·748	0·89624	1·46680	38·55	29·05	136·57	61·94	74·63
2	0·07184	2·603	0·89014	1·46980	34·62	27·73	137·88	62·45	75·44
3	0·05191	2·519	0·88648	1·47150	32·45	27·01	138·75	62·91	75·83
4	0·03258	2·431	0·88312	1·47310	30·26	26·30	138·07	63·37	74·69

$_0P'_1+P''_{UR_1}=76{\cdot}0\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=1{\cdot}92_5\pm0{\cdot}018$

$P''_{UR_1}=9{\cdot}4$

$_0P'_1=66{\cdot}6\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}78_4\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 9. Benzoesäuremethylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12390	2·917	1·47740	0·91146	36·45	26·44	105·92	36·32	69·60
2	0·08687	2·725	1·47665	0·90130	33·65	26·03	107·47	36·42	71·05
3	0·06284	2·603	1·47610	0·89466	31·79	25·75	108·80	36·38	72·42
4	0·04110	2·495	1·47570	0·88854	30·10	25·51	111·19	36·64	74·55

$_0P'_1+P''_{UR_1}=75{\cdot}8\pm1{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}90_7\pm0{\cdot}02$

$P''_{UR_1}=5{\cdot}5$

$_0P'_1=70{\cdot}3\pm1{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}83_4\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 10. Benzoesäureäthylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12708	2·995	1·47615	0·90876	38·33	27·08	118·63	41·02	77·60
2	0·08614	2·752	1·47580	0·89888	34·56	26·43	118·60	41·09	77·51
3	0·06570	2·628	1·47570	0·89394	32·58	26·11	118·07	41·18	76·89
4	0·04321	2·508	1·47560	0·88785	30·58	25·77	117·92	41·71	76·21

$_0P'_1+P''_{UR_1}=76{\cdot}2\pm1{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}91_7\pm0{\cdot}015$

$P''_{UR_1}=6{\cdot}2$

$_0P'_1=70{\cdot}0\pm1{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}82_9\pm0{\cdot}02}$

Tabelle 11. Benzoesäurephenylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·11096	2·882	1·49140	0·92916	37·90	28·50	128·21	56·18	72·03
2	0·07760	2·705	1·48660	0·91464	34·61	27·44	129·37	55·89	73·48
3	0·05906	2·606	1·48390	0·90600	32·76	26·87	130·44	56·06	74·38
4	0·03954	2·500	1·48100	0·89674	30·77	26·27	131·36	56·15	75·21

$_0P'_1+P''_{UR_1}=77{\cdot}0\pm0{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}90_6\pm0{\cdot}02$

$P''_{UR_1}=8{\cdot}4$

$_0P'_1=68{\cdot}6\pm0{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}81_1\pm0{\cdot}01}$

Tabelle 12. *o*-Toluylsäuremethylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12544	2·764	1·47810	0·91132	35·38	27·05	96·37	41·05	55·32
2	0·08738	2·618	1·47700	0·90108	32·80	26·45	97·15	41·10	56·05
3	0·06486	2·536	1·47620	0·89514	31·29	26·07	98·47	40·91	57·56
4	0·04297	2·449	1·47580	0·88892	29·73	25·74	98·67	41·13	57·54

$_0P'_1+P''_{UR_1}=59{\cdot}6\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=1{\cdot}67_8\pm0{\cdot}015$

$P''_{UR_1}=6{\cdot}2$

$_0P'_1=53{\cdot}4\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}59_8\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 13. *m*-Toluylsäuremethylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·10158	2·851	1·47670	0·90390	36·04	26·67	119·19	41·03	78·16
2	0·07423	2·699	1·47640	0·89676	33·62	26·25	120·73	41·22	79·51
3	0·05332	2·581	1·47600	0·89128	31·71	25·92	121·90	41·45	80·45
4	0·03270	2·469	1·47570	0·88568	29·84	25·59	124·64	41·71	82·93

$_0P'_1+P''_{UR_1}=83{\cdot}5\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=2{\cdot}01_6\pm0{\cdot}020$

$P''_{UR_1}=6{\cdot}2$

$_0P'_1=77{\cdot}3\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}92_2\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 14. *p*-Toluylsäuremethylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12474	3·068	1·47820	0·91004	39·03	27·08	125·98	41·37	84·61
2	0·08672	2·830	1·47700	0·90020	35·47	26·45	128·51	41·26	87·25
3	0·06429	2·690	1·47630	0·89430	33·32	26·09	130·54	41·30	89·24
4	0·04482	2·569	1·47580	0·88910	31·39	25·78	132·73	41·28	91·45

$_0P'_1+P''_{UR_1}=94{\cdot}0\pm2{\cdot}0$ $\quad \mu'=2{\cdot}12_0\pm0{\cdot}020$

$P''_{UR_1}=6{\cdot}2$

$_0P'_1=87{\cdot}8\pm2{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=2{\cdot}04_0\pm0{\cdot}023}$

Tabelle 15. Essigsäurephenylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12284	2·733	1·47700	0·90972	34·28	26·46	88·88	36·51	52·37
2	0·08658	2·602	1·47680	0·90026	32·12	26·06	89·80	36·79	53·21
3	0·07464	2·560	1·47670	0·89710	31·41	25·93	90·66	36·90	53·76
4	0·06288	2·514	1·47670	0·89384	30·66	25·81	90·57	37·20	53·37
5	0·04469	2·448	1·47660	0·88894	29·53	25·61	91·45	37·73	53·72
6	0·03057	2·394	1·47650	0·88506	28·61	25·46	91·14	38·46	52·68

$_0P'_1+P''_{UR_1}=54{\cdot}3\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=1{\cdot}58_7\pm0{\cdot}015$

$P''_{UR_1}=5{\cdot}5$

$_0P'_1=48{\cdot}8\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}52_7\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 16. Propionsäurephenylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12395	2·750	1·47520	0·90876	35·27	26·96	96·26	40·47	55·79
2	0·08640	2·605	1·47530	0·89952	32·65	26·39	96·27	40·60	55·67
3	0·06377	2·518	1·47540	0·89376	31·07	26·05	96·11	40·82	55·29
4	0·04711	2·455	1·47550	0·88938	29·91	25·81	96·10	41·16	54·94

$_0P'_1+P''_{UR_1}=54{\cdot}9\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=1{\cdot}62_4\pm0{\cdot}010$

$P''_{UR_1}=6{\cdot}1$

$_0P'_1=48{\cdot}8\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}52_7\pm0{\cdot}016}$

Tabelle 17. Essigsäure-*o*-kresylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12208	2·800	1·47510	0·90764	35·88	26·94	102·36	40·58	61·78
2	0·08704	2·654	1·47510	0·89898	33·33	26·41	103·59	40·73	62·86
3	0·06383	2·554	1·47520	0·89328	31·57	26·06	103·96	40·89	63·07
4	0·04509	2·478	1·47520	0·88856	30·20	25·77	105·66	41·08	64·58

$_0P'_1+P''_{UR_1}=65{\cdot}0\pm1{\cdot}5$ $\quad \mu'=1{\cdot}77_5\pm0{\cdot}020$

$P''_{UR_1}=6{\cdot}1$

$_0P'_1=58{\cdot}9\pm1{\cdot}5$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}67_8\pm0{\cdot}022}$

Tabelle 18. Essigsäure-*m*-kresylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12446	2·748	1·47500	0·90774	35·29	26·99	96·17	40·64	55·53
2	0·08735	2·614	1·47500	0·89880	32·82	26·42	97·49	40·76	56·73
3	0·06433	2·529	1·47510	0·89322	31·25	26·07	98·37	40·88	57·49
4	0·04437	2·453	1·47510	0·88814	29·85	25·76	99·04	41·06	57·98

$_0P'_1+P''_{UR_1}=59{\cdot}5\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=1{\cdot}69_1\pm0{\cdot}010$

$P''_{UR_1}=6{\cdot}1$

$_0P'_1=53{\cdot}4\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}59_8\pm0{\cdot}015}$

Tabelle 19. Essigsäure-*p*-kresylester.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1+P''_{UR_1}$
1	0·12350	2·710	1·47510	0·90746	34·79	26·98	92·62	40·69	51·93
2	0·08640	2·585	1·47520	0·89860	32·42	26·41	93·55	40·84	52·71
3	0·06354	2·505	1·47530	0·89306	30·91	26·06	93·89	41·06	52·83
4	0·04472	2·443	1·47530	0·88818	29·72	25·78	95·58	41·37	54·21

$_0P'_1+P''_{UR_1}=54{\cdot}8\pm1{\cdot}0$ $\quad \mu'=1{\cdot}62_6\pm0{\cdot}015$

$P''_{UR_1}=6{\cdot}1$

$_0P'_1=48{\cdot}7\pm1{\cdot}0$ $\quad \boldsymbol{\mu=1{\cdot}52_6\pm0{\cdot}015}$

III. Herstellung und Reinigung der Substanzen. Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen waren zum Teil fertig bezogen, zum Teil selbst hergestellt worden. Vor der Untersuchung wurden sie sämtlich den für optische Messungen geltenden Reinigungsvorschriften unterworfen[1]).

Benzol. als „Benzol Kahlbaum zur Analyse und zur Molekulargewichtsbestimmung und Reagens D.A.B. 6" bezogen, wurde längere Zeit über Natrium erhitzt; eine abdestillierte Mittelfraktion gelangte als Lösungsmittel zur Verwendung.

Propionsäure-*l*-menthylester, *n*-Buttersäure-*l*-menthylester, *n*-Buttersäure-*l*-bornylester wurden aus den entsprechenden Säuren und Alkoholen nach J. Bertram[2]) hergestellt. *l*-Menthol und *l*-Borneol wurden in höchster Reinheit von der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, geliefert. Ausbeuten sehr gut, Reinigung nach den bei Bertram angegebenen Vorschriften; zuletzt durch wiederholte Vakuumdestillation.

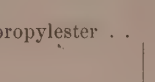
[1]) Siehe K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 165. 1931 und **13**, 220. 1931. [2]) J. Bertram in Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation **4**, 1306.

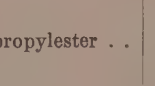
Essigsäuretertiärbutylester	wurde nach HENRY[1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Produkt der Reaktion des Methylmagnesiumbromids mit Tertiärbutanol in schlechter Ausbeute gewonnen. Reinigung wie vorher.
Tertiärbutanol	(Schuchardt, Görlitz) durch wiederholte Vakuumdestillation.
Essigsäureisopropylester (Schuchardt, Görlitz) und Isopropanol	erfuhren ihre Reinigung ebenfalls im Vakuum, ebenso
Benzoesäuremethylester und Benzoesäureäthylester,	beide von Kahlbaum bezogen.
Benzoesäurephenylester,	von Kahlbaum, wurde wiederholt umkristallisiert.
o-Toluylsäuremethylester und *p*-Toluylsäuremethylester,	durch Verseifung der entsprechenden Nitrile und Veresterung nach KELLAS[2]) gewonnen, im Vakuum gereinigt.
m-Toluylsäuremethylester,	aus *m*-Toluylsäure (Schuchardt) durch Veresterung[2]), im Vakuum gereinigt.
Essigsäurephenylester, Propionsäurephenylester[3]), Essigsäure-*o*-kresylester, Essigsäure-*m*-kresylester, Essigsäure-*p*-kresylester,	durch Umsetzung der Säurechloride mit den entsprechenden Phenolen erhalten, erfuhren ihre letzte Reinigung gleichfalls bei wiederholter Vakuumdestillation.

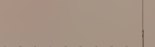
IV. Die Messungen an den aliphatischen Estern mit verzweigter Kette, die mit den zugehörigen Alkoholen in Tabelle 20 zusammengestellt sind, zeigen folgendes Ergebnis: Die Dipolmomente der Alkohole *n*-Propanol, Isopropanol, *n*-Butanol, Isobutanol, Tertiärbutanol sind bis auf kleine, hier unwesentliche Differenzen gleich, insbesondere auch die Momente der isomeren Alkohole untereinander, also von *n*- und Isopropanol einerseits, *n*-, Iso- und Tertiärbutanol andererseits. Bei den Estern liegen die Dinge jedoch anders. Man findet dort, dass die Dipolmomente derjenigen Ester, die in α-Stellung nicht verzweigt sind, verschieden von den Momenten ihrer Isomeren mit Verzweigung in α-Stellung sind; der Unterschied beträgt übereinstimmend — Essigsäure-*n*-propylester zu Essigsäureisopropylester bzw. Essigsäure-*n*-butylester zu Essigsäuretertiärbutylester — $0{\cdot}07 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

[1]) HENRY, Rec. Trav. chim. **26**, 444. 1907. [2]) KELLAS, Z. physikal. Ch. **24**, 244. 1897. [3]) PERKIN, J. chem. Soc. London **55**, 546. 1889.

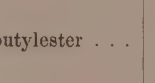
Tabelle 20.

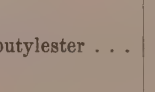






Bezeichnung	Formel	$\mu \cdot 10^{18}$
n-Propanol	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	$1{\cdot}65_7$ [1] [2]
Isopropanol	$\begin{matrix} CH_3 \\ H- \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C-OH$	$1{\cdot}69_9$
Essigsäure-*n*-propylester . .	$CH_3-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	$1{\cdot}78_2$ [1]
Essigsäureisopropylester . .	$\begin{matrix} CH_3 \\ H- \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C-O-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	$1{\cdot}85_1$
n-Butanol	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$1{\cdot}66_0$ [1] [2]
Isobutanol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3- \end{matrix}\!\!>CH-H_2C-OH$	
Tertiärbutanol	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3- \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C-OH$	$1{\cdot}66_1$
Essigsäure-*n*-butylester . . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	$1{\cdot}84_1$ [1]
Essigsäureisobutylester . . .	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3- \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	$1{\cdot}85_4$ [1]
Essigsäuretertiärbutylester .	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3- \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C-O-C-CH_3$	$1{\cdot}91_2$





Diese Differenz ist nicht gross, übersteigt aber doch deutlich die Grenzen der Messfehler: Verzweigung in α-Stellung verursacht also offensichtlich in beiden Fällen bereits eine schwache Aufrichtung der Teilmomente in der $\overset{\overset{O}{\nearrow}}{C}-O-R$-Gruppe. Das Auftreten einer Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments ist in beiden Fällen unbedingt zu erwarten. Noch stärker müsste dieser Effekt der Aufrichtung bei Estern von Alkoholen wie etwa Triäthyl- oder Tripropylcarbinol auftreten, wo die räumliche Ausdehnung des Alkoholrestes vermehrt zur Geltung kommen wird.

---

[1]) Messungen von K. L. Wolf und J. W. Gross, siehe vorhergehende Arbeit Z. physikal. Ch. (B) **14**, 305. 1931. [2]) Messungen von J. B. Miles, Physic. Rev. (2) **34**, 964. 1929.

In der Reihe der in Tabelle 21 zusammengefassten Ester von *l*-Menthol und *l*-Borneol zeigt sich ebenso wie bei den Estern von normalen aliphatischen Alkoholen[1]) ein stetiges Abnehmen des Dipolmoments mit wachsender Länge des Säurerestes[2]). Es fällt fernerhin auf, dass von der Essigsäure ab die Menthylester generell kleineres Dipolmoment aufweisen als die Ester des Borneols. Dies ist eventuell als, wenn auch schwache, so doch reelle Äusserung der im Borneol herrschenden Ringspannung anzusehen.

Tabelle 21.

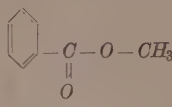
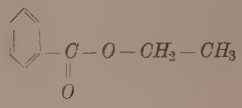
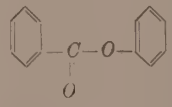
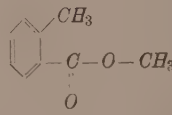
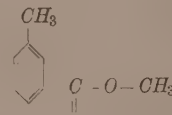
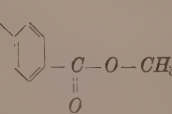
Bezeichnung	$\mu \cdot 10^{18}$	Bezeichnung	$\mu \cdot 10^{18}$
1-Menthol	$1{\cdot}57_6 \pm 0{\cdot}03$	1-Borneol	$1{\cdot}56_1 \pm 0{\cdot}02$
Ameisensäurementhylester	$2{\cdot}05_8 \pm 0{\cdot}03$	Ameisensäurebornylester	$2{\cdot}04_0 \pm 0{\cdot}01$
Essigsäurementhylester . .	$1{\cdot}82_6 \pm 0{\cdot}03$	Essigsäurebornylester . .	$1{\cdot}86_7 \pm 0{\cdot}02$
Propionsäurementhylester.	$1{\cdot}77_5 \pm 0{\cdot}015$	Propionsäurebornylester	$1{\cdot}84_2 \pm 0{\cdot}05$
Buttersäurementhylester .	$1{\cdot}66_4 \pm 0{\cdot}015$	Buttersäurebornylester .	$1{\cdot}78_4 \pm 0{\cdot}015$

Bei Vergleich der nicht substituierten aromatisch-aliphatischen Ester, d. h. von Benzoesäuremethyl- und äthylester und der mit ihnen isomeren Essigsäure- und Propionsäurephenylester, fällt der erhebliche Unterschied der Momente zwischen den Isomeren auf, der offensichtlich dadurch bedingt ist, dass im einen Falle der negative Sauerstoff, im anderen Falle der positive Kohlenstoff am Benzolring steht (verschiedene Bindungsmomente $O{-}C_{\text{aliph}}$ gegen $O{-}C_{\text{arom}}$ bzw. $C_{\text{aliph}}{-}C_{\text{aliph}}$ gegen $C_{\text{arom}}{-}C_{\text{aliph}}$, Induktion im Benzolring?). Dieser Unterschied äussert sich ebenso in den isomeren substituierten in Tabelle 22 aufgeführten Estern. Schwierigkeiten in der Deutung bereitet lediglich das Moment von Benzoesäurephenylester, das sich wohl in die Reihe der Benzoesäureester einfügt, nicht aber in die der Phenylester.

Der *p*-Toluylsäureester und der *p*-Kresylester ermöglichen weiterhin eine Berechnung des Winkels, unter dem das Moment gegen die Verbindungslinie des Benzolkohlenstoffatoms zu dem diesen benachbarten Atom des Substituenten in den Benzoesäureestern und Phenylestern geneigt ist. Eine Kontrolle dieser so berechneten Winkel gestattet dann die Berechnung der Momente der *o*- und *m*-Derivate mit Hilfe der in der folgenden Arbeit von O. Fuchs[3]) angegebenen all-

[1]) K. L. Wolf und J. W. Gross, loc. cit. [2]) Vgl. H. L. Donle und K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) 8, 55. 1930. Die in den Tabellen 2 bis 19 obiger Arbeit nicht aufgeführten Ester von *l*-Menthol und *l*-Borneol sind bereits dort veröffentlicht. [3]) O. Fuchs, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 339. 1931.

Tabelle 22.

Bezeichnung	Strukturformel	Bruttoformel	$\mu \cdot 10^{18}$
Benzoesäuremethylester .		$C_8H_8O_2$	$1{\cdot}83_4 \pm 0{\cdot}0$
Benzoesäureäthylester . .		$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}82_0 \pm 0{\cdot}0$
Benzoesäurephenylester .		$C_{13}H_{10}O_2$	$1{\cdot}81_1 \pm 0{\cdot}0$
o-Toluylsäuremethylester		$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}59_8 \pm 0{\cdot}0$
m-Toluylsäuremethylester		$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}92_2 \pm 0{\cdot}0$
p-Toluylsäuremethylester		$C_9H_{10}O_2$	$2{\cdot}04_9 \pm 0{\cdot}0$

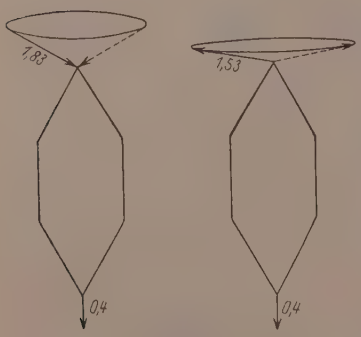
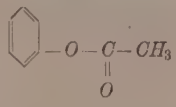
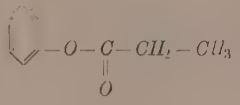
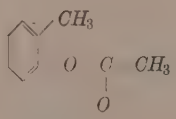
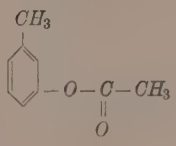
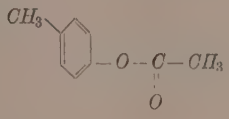


Fig. 1.

gemeinen Formel, und zwar findet man, dass in den Benzoesäureestern das Moment gegen die genannte Richtung unter 62° geneigt ist, in den Phenylestern unter 82°, wobei der Sinn der Momente in den beiden Verbindungsreihen entgegengesetzt gerichtet ist (siehe Fig. 1).

Die mittels dieser Werte berechneten Momente der *o*- und *m*-Verbindungen sind in Tabelle 23 angegeben. Die Übereinstimmung ist,

Tabelle 22.

Bezeichnung	Strukturformel	Bruttoformel	$\mu \cdot 10^{18}$
gsäurephenylester . .		$C_8H_8O_2$	$1{\cdot}52_7 \pm 0{\cdot}015$
pionsäurephenylester		$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}52_7 \pm 0{\cdot}015$
gsäure-*o*-kresylester		$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}67_8 \pm 0{\cdot}022$
gsäure-*m*-kresylester		$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}59_8 \pm 0{\cdot}015$
gsäure-*p*-kresylester		$C_9H_{10}O_2$	$1{\cdot}52_6 \pm 0{\cdot}015$

wie ersichtlich, bei den *m*-Verbindungen sehr gut, bei den *o*-Verbindungen bestehen Abweichungen im Sinne zu kleiner Dipolmomente, die auf eine Aufhebung der freien Drehbarkeit zugunsten der stabileren Lage hinweisen.

Unter Zugrundelegung der gleichen Winkel- und Momentwerte, sind ausserdem die Momente von Terephthalsäuredimethylester und Hydrochinondiacetat (siehe Tabelle 23) wieder unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit berechnet. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung gut, so dass die angegebenen Winkelungswerte hinreichend bestätigt erscheinen. Eine Berechnung von Momenten solcher komplizierteren Verbindungen ist damit immer gegeben, sobald nicht, wie bei den *o*-Verbindungen ersichtlich, Stö-

rungen der ungehinderten freien Drehbarkeit vorliegen. Umfangreicheres diesbezügliches Material soll zusammen mit den Absorptionsmessungen an den Toluylsäureestern und Kresylestern an anderer Stelle behandelt werden.

Tabelle 23.

Bezeichnung	$\mu \cdot 10^{18}$ ber.	$\mu \cdot 10^{18}$ beob.	Bezeichnung	$\mu \cdot 10^{18}$ ber.	$\mu \cdot 10^{18}$ beob.
Benzoesäuremethylester . . .	—	$1{\cdot}83_4$	Essigsäurephenylester . .	—	$1{\cdot}52_7$
o-Toluylsäuremethylester . . .	1·78	$1{\cdot}59_8$	Essigsäure-*o*-kresylester .	1·60	$1{\cdot}67_8$
m-Toluylsäuremethylester . .	1·96	$1{\cdot}92_2$	Essigsäure-*m*-kresylester	1·55	$1{\cdot}59_8$
p-Toluylsäuremethylester . .	2·049	$2{\cdot}04_9$	Essigsäure-*p*-kresylester .	[1·526]	$1{\cdot}52_6$
Terephthalsäuredimethylester	2·28	2·2	Hydrochinondiacetat . . .	2·14	2·2
Toluol	—	0·40	Toluol	—	0·40

Herrn Prof. K. L. Wolf gebührt für die Anregung zu dieser Arbeit und seine weitgehende Unterstützung während ihrer Anfertigung mein aufrichtiger Dank. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch Gewährung eines Forschungsstipendiums sowie durch Überlassung von Chemikalien und eines Teiles der verwendeten Apparaturen diese Untersuchungen ermöglichte, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1931.

Über eine allgemeine Formel zur Berechnung von Dipolmomenten.

Von

O. Fuchs.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 9. 31.)

Es wird eine Formel abgeleitet, welche gestattet, aus den Momenten der Monosubstitutionsprodukte die Dipolmomente der mehrfach substituierten Moleküle zu berechnen, auch wenn die Substituenten gewinkelte, „frei drehbare" Gruppen sind.

1. In der Literatur finden sich verstreut verschiedene, für spezielle Fälle geeignete Formeln zur Berechnung von Dipolmomenten durch Vektorzusammensetzung der den einzelnen Gruppen eines Moleküls zukommenden Momente, der sogenannten Gruppenmomente. Es ist indes wünschenswert, eine allgemeinere Formel zur Verfügung zu haben, die diese Spezialfälle mit einschliesst und darüber hinaus auch auf andere Fälle Anwendung finden kann. Eine solche Formel soll im folgenden abgeleitet werden. Dieser Ableitung liegen die beiden Annahmen zugrunde, dass die Gruppen sich gegenseitig nicht beeinflussen und dass, falls es sich um gewinkelte Gruppen handelt, diese — nach der Ausdrucksweise der Stereochemie — als „frei drehbar" angesehen werden können, d. h., dass jede Lage der Gruppen zueinander mit gleicher Wahrscheinlichkeit realisiert sein kann. Wieweit diese Voraussetzungen in jedem einzelnen Falle zutreffen, ersieht man aus der Abweichung der so berechneten von den gemessenen Momentwerten.

2. Vor der Ableitung der Formel soll zunächst erläutert werden, was unter dem Gruppenmoment und Winkel der freien Drehbarkeit verstanden wird. Betrachten wir z. B. das Chlorbenzol. Hier kommt sowohl dem *Cl* gegenüber dem Benzolrest, als auch dem Benzolrest selbst bzw. der in para-Stellung zum *Cl* stehenden C_{ar}—*H*-Gruppe ein bestimmtes Moment zu. Die algebraische Summe beider Momente ist das Gesamtmoment von C_6H_5Cl, das zu $1{\cdot}55 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. gemessen wurde. Nun ist zwar das Moment der C_{ar}—*H*-Bindung (Bindungsmoment) nicht bekannt. Werte, die bisher hierfür angwandt wur-

den, sind mit Willkür behaftet[1]); seine Kenntnis ist aber auch, wie unten (Abschn. 4) noch gezeigt wird, zur Momentberechnung gar nicht erforderlich. Wir verzichten daher von vornherein auf eine solche Zerlegung und wählen für das Gruppenmoment einer Gruppe jeweils das der Monoverbindung[2]).

Analog ist es mit dem Winkel, den eine gewinkelte, frei drehbare Gruppe mit dem ihr zuzuordnenden Benzoldurchmesser bildet. An Sauerstoff z. B. nimmt man meistens einen Winkel von 110° an. Dieser Winkel ist jedoch offenbar leicht veränderlich[3]). Um jede Willkür auszuschalten, sollen daher bestimmte Winkelwerte a priori nicht festgesetzt werden. Die Winkel werden vielmehr bei den Benzolderivaten auf Grund der Vektorzusammensetzung bekannter Gruppenmomente aus den para-Diderivaten berechnet, wie ebenfalls in Abschn. 4 an einem Beispiel gezeigt wird[4]).

3. Der Gang der Ableitung der gewünschten Formel soll an dem Beispiel, dass das Molekül zwei gewinkelte Gruppen mit den Gruppenmomenten a und b enthält, skizziert werden.

In Fig. 1 seien a und b die diese Gruppenmomente darstellenden Vektoren. Sie seien um die Achsen a_2 bzw. b_2, die den Winkel ω miteinander bilden, frei drehbar, und mögen mit diesen die Winkel α und β bilden. a und b werden in die beiden Komponenten a_1, a_2 bzw. b_1, b_2 zerlegt. Die Vektorsumme von a_2 und b_2 sei g. Wegen der ungehinderten Rotation von a_1 und b_1 können diese beiden Komponenten verschiedene Lagen zu der durch a_2 und b_2 festgelegten Ebene einnehmen. Die Bahnebenen von a_1 und b_1 stehen senkrecht zu dieser Ebene.

In Fig. 1 ist angenommen, a_1 und b_1 fielen beide in die $(a_2 b_2)$-Ebene. In das Molekül werde jetzt ein räumliches Koordinatensystem

---

[1]) So setzen z. B. Eucken und Meyer die Bindungsmomente $C_{ar} - H = 0$; $C_{al} - H = 0{\cdot}40$; $C_{ar} - C_{al} = 0$. Näheres hierzu siehe in dem Artikel „Sterischer Bau und elektrische Eigenschaften" von K. L. Wolf und O. Fuchs in dem von Freudenberg herausgegebenen Handbuch der Stereochemie. Wien 1931. [2]) In diesem Falle ist also bei einfachen Benzolderivaten, wie dem Monochlorbenzol, der Zahlenwert des so definierten Gruppenmoments gleich dem von Eucken und Meyer angegebenen Bindungsmoment. [3]) Siehe K. L. Wolf und O. Fuchs, loc. cit. [4]) Dabei handelt es sich nicht um Winkel bestimmter Valenzen, sondern um die Winkel, die den Kegelmantel definieren, auf dem man sich das gesamte Gruppenmoment — also etwa beim Anisol das Gesamtmoment des Moleküls — gedreht denken kann, falls die drehbare polare Gruppe mit einem bestimmten, vom Gesamtmoment verschiedenen Moment um die Achse der „freien Drehbarkeit" rotiert.

gelegt, dessen Ursprung im Punkt Null liegt, und zwar so, dass die z-Achse mit der Richtung von g zusammenfällt und die $(a_2 b_2)$-Ebene in der (xz)-Ebene liegt. Die Winkel, den die Bahnebene von a_1 bzw. b_1 mit der (zy)-Ebene bilden, seien mit γ bzw. δ bezeichnet; sie können aus dem von a_2, b_2 und g gebildeten Dreieck in Fig. 1 berechnet werden.

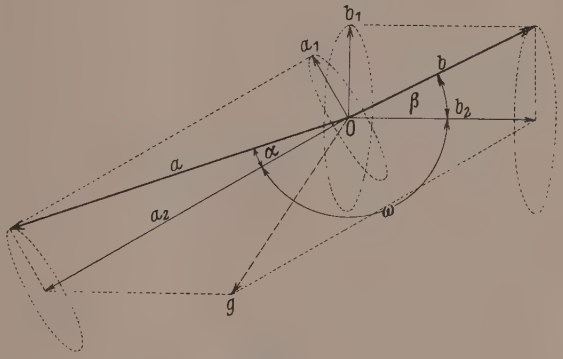


Fig. 1.

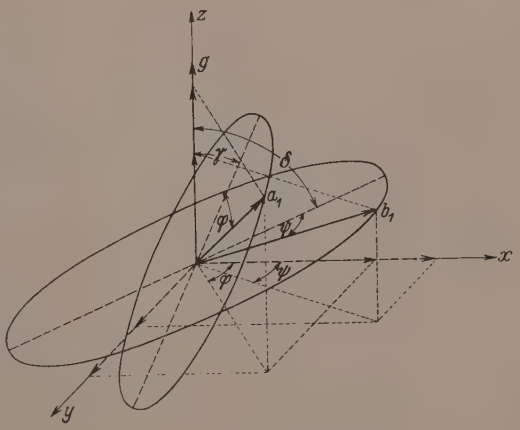


Fig. 2.

Fig. 2 stellt den Fall dar, dass a_1 um den Winkel φ und b_1 um den Winkel ψ aus der eben definierten (xz)-Ebene herausgedreht sind. Für diesen Fall sind die drei Vektoren a_1, b_1 und g zusammenzusetzen. Die Projektionen dieser Vektoren auf die x- bzw. y- bzw. z-Achse sind:

	x	y	z
a_1	$a_1 \sqrt{1-\cos^2\gamma\cos^2\varphi}\cos\varphi$	$a_1 \sqrt{1-\cos^2\gamma\cos^2\varphi}\sin\varphi$	$a_1\cos\gamma\cos\varphi$
b_1	$b_1 \sqrt{1-\cos^2\delta\cos^2\psi}\cos\psi$	$b_1 \sqrt{1-\cos^2\delta\cos^2\psi}\sin\psi$	$b_1\cos\delta\cos\psi$

Auf der z-Achse liegt ferner der Vektor

$$g = \sqrt{a_2^2 + b_2^2 + 2\,a_2\,b_2\cos\omega}.$$

Daraus berechnet sich der resultierende Vektor m der drei Vektoren a_1, b_1 und g. Lässt man nun a_1 und b_1 in der angegebenen Weise rotieren (φ und ψ variabel), während g festgehalten wird, so besitzt m für jeden Wert von φ und ψ einen anderen Wert. Im Mittel ergibt sich hieraus ein Dipolmoment μ, dessen Quadrat gegeben ist durch:

$$\mu^2 = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} m^2\,d\varphi\,d\psi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi\,d\psi}.$$

Indem man in diesen Ausdruck den Wert von m einsetzt, folgt nach Ausführung der Integration:

$$\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + 2\,a\,b\cos\alpha\cos\beta\cos\omega}. \tag{1}$$

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, gilt diese Formel für gleiche Vorzeichen[1]) der beiden Gruppenmomente (z. B. Cl und NO_2). Bei ungleichen Vorzeichen (z. B. CH_3 und Cl) ist an Stelle von b der Wert $(-b)$ zu setzen. Formel (1) gestattet dann die Vektorzusammensetzung bei beliebigen Substanzen mit zwei beliebigen polaren Gruppen. Aus ihr ergeben sich leicht die folgenden Spezialfälle für Benzoldiderivate:

I. a, b, $\alpha = 0$, $\beta = 0$ (zwei nicht gewinkelte, sonst beliebige Substituenten).

1. $\omega = 60^\circ$ (ortho) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + a\,b}$; wenn $a = b$, so $\mu = a\sqrt{3}$.
2. $\omega = 120^\circ$ (meta) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - a\,b}$; „ $a = b$, „ $\mu = a$.
3. $\omega = 180^\circ$ (para) : $\mu = a - b$; „ $a = b$, „ $\mu = 0$.

II. a, b, α, $\beta = 0$ (ein gewinkelter und ein nichtgewinkelter Substituent).

1. $\omega = 60^\circ$ (ortho) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + a\,b\cos\alpha}$.
2. $\omega = 120^\circ$ (meta) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - a\,b\cos\alpha}$.
3. $\omega = 180^\circ$ (para) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - 2\,a\,b\cos\alpha}$.

[1]) Wobei die Vorzeichen, wie üblich, angeben sollen, mit welchem Pol das Moment vom Benzolring weggerichtet ist. Zuordnung von — zu dem Gruppenmoment in Monochlorbenzol heisst also, dass der negative Pol des Dipolmoments nach der Seite des Cl hinweist.

III. a, b, α, β (zwei bezüglich Grösse und Winkel voneinander verschiedene, gewinkelte Substituenten).

1. $\omega = 60°$ (ortho) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + ab\cos\alpha\cos\beta}$;

wenn $a = b$; $\alpha = \beta$, so $\mu = a\sqrt{2 + \cos^2\alpha}$.

2. $\omega = 120°$ (meta) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - ab\cos\alpha\cos\beta}$;

wenn $a = b$; $\alpha = \beta$, so $\mu = a\sqrt{2 - \cos^2\alpha}$.

3. $\omega = 180°$ (para) : $\mu = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab\cos\alpha\cos\beta}$;

wenn $a = b$; $\alpha = \beta$, so $\mu = a \cdot \sin\alpha\sqrt{2}$.

Bei Molekülen, die mehr als zwei charakteristische Gruppen enthalten, verläuft die Berechnung des resultierenden Gesamtmoments ganz analog wie oben. So ergibt sich für die Zusammensetzung der drei gewinkelten, frei drehbaren Gruppen a, b und c mit den Winkeln der freien Drehbarkeit (bez. wie oben auf die Momente) α, β und γ, wenn die zugehörigen Drehachsen in einer Ebene liegen und die Winkel zwischen der Achse von a und der von b bzw. von a und c mit ω_{ab} bzw. ω_{ac} bezeichnet werden, die Beziehung:

$$\left.\begin{aligned}\mu = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 2ab\cos\alpha\cos\beta\cos\omega_{ab} + 2ac\cos\alpha\cos\gamma\cos\omega_{ac}} \\ + 2bc\cos\beta\cos\gamma\cos(\omega_{ab} + \omega_{ac}).\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

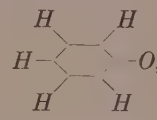
Bezüglich des Vorzeichens gilt das gleiche wie oben.

4. An Hand von Gleichung (1) und (2) sollen die Momente[1]) von *o*- und *m*-Kresylmethyläther, von Brenzkatechin-, Resorcin- und Hydrochinondimethyläther und von Phloroglucintrimethyläther (1, 3, 5) berechnet werden. Die Gruppenmomente von CH_3 und OCH_3 sind $+0{\cdot}40$ bzw. $+1{\cdot}23$. CH_3 ist nichtgewinkelt; der Winkel der freien Drehbarkeit für das Moment im Anisol ergibt sich durch Anwendung der Formel II, 3 auf *p*-Kresylmethyläther, dessen Moment zu $1{\cdot}21$ gemessen ist, zu 78°. Damit berechnen sich die folgenden Momente (Reihenfolge wie oben): $1{\cdot}33$ (gemessen $1{\cdot}0$); $1{\cdot}25$ ($1{\cdot}1_7$), $1{\cdot}76$ ($1{\cdot}3_1$), $1{\cdot}72$ ($1{\cdot}5_9$), $1{\cdot}70$ ($1{\cdot}7_5$) und $2{\cdot}08$ ($1{\cdot}8$). Wie man aus dem Vergleich der berechneten und gemessenen Momente erkennt, besteht bei den *o*-Verbindungen wie bei dem Triderivat je ein Unterschied von etwa $0{\cdot}3$, der immer in dem Sinne liegt, dass die beobachteten Werte zu klein erscheinen, was auf eine Abstossung der CH_3-Gruppen untereinander hinweist. Bei den *m*-Verbindungen macht sich ein Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Werten eben bemerkbar,

[1]) Die Momentwerte sind angegeben in 10^{-18} elektrostat. Einh. als Einheit.

während bei den p-Verbindungen die Abweichungen vollkommen innerhalb der durch die Messfehler gegebenen Grenzen bleiben. Genau so wie bei den als Rechenbeispiel gewählten obigen Substanzen liegen die Verhältnisse, wenn man ein grösseres Material mit gewinkelten Substituenten betrachtet, ganz allgemein[1]). Die Abweichungen in o-Stellung, die immer zu kleine beobachtete Werte erkennen lassen, sind dabei offenbar weniger auf den sogenannten o-Effekt als vielmehr auf eine Bevorzugung der energieärmeren unter den bei freier Drehbarkeit möglichen Lagen zurückzuführen[2]).

5. Die Rechnungen hätten auch anders durchgeführt werden können. Angenommen, der Sauerstoffwinkel im Anisol sowie das Moment der Gruppe $O-CH_3$ seien einzeln bekannt[3]). Sie seien mit α' und a' bezeichnet, während das Moment von



das gegeben ist durch die algebraische Summe der Bindungsmomente $C_{ar}-H$ und $C_{ar}-O_{Äther}$, gleich d sei. Der Zusammenhang zwischen diesen Grössen sowie den oben benutzten Werten $a=1{\cdot}23$ und $\alpha=78°$ ist nach Fig. 3 durch folgende Beziehungen gegeben:

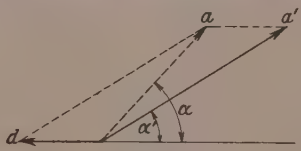


Fig. 3.

$$a = \sqrt{a'^2 + d^2 - 2\,a'd\cos\alpha'}$$

und

$$\cos\alpha = \frac{a'\cos\alpha' - d}{\sqrt{a'^2 + d^2 - 2\,a'd\cos\alpha'}}.$$

[1]) Grösseres Material siehe K. L. Wolf und O. Fuchs, loc. cit., sowie die voranstehende Arbeit von H. L. Donle (Z. physikal. Ch. (B) **14**, 326. 1931). [2]) Wie wenig ein sogenannter o-Effekt bei nichtgewinkelten Gruppen sich oft äussert, siehe z. B. in der nachfolgenden Arbeit von K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 346. 1931. [3]) Für a' den Wert 110° zu setzen und α' etwa aus dem Momentwert von Dimethyl- oder Diphenyläther zu berechnen, ist willkürlich und führt, wenn man die Momente der anderen Äther mit in die Betrachtung zieht, auch sehr schnell auf Widersprüche. Näheres siehe K. L. Wolf und O. Fuchs, loc. cit.

Für Resorcindimethyläther ergäbe sich hiermit nach III, 2:

$$\mu = \sqrt{a'^2 + a'^2 \sin^2 \alpha' + 2\, a' d \cdot \cos \alpha' + d^2}.$$

Der gleiche Ausdruck folgt aber auch, wenn man die Berechnung mit a', α' und d ähnlich wie in Abschn. 2 durchführt. [An Stelle von a_1 tritt $a_1' = a' \sin \alpha'$ und für g ist $(a' \cos \alpha' - d)$ zu setzen.] Dies besagt, dass die Kenntnis von d, wie eingangs betont, nicht erforderlich ist und dass die Gruppenmomente und Winkel der freien Drehbarkeit in der oben definierten Weise, die alle Willkür ausschliesst, benutzt werden können. Ähnlich liegen die Verhältnisse in allen anderen Fällen.

Herrn Prof. K. L. Wolf sage ich für die Diskussion bei obigen Berechnungen meinen besten Dank.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1931.

Über die Dipolmomente von Chlortoluolen und Tolunitril.

Von

K. L. Wolf und H. G. Trieschmann.

(Eingegangen am 1. 9. 31.)

Es werden Messungen der Dipolmomente von *o*-, *m*- und *p*-Chlortoluol und von *o*-Tolunitril mitgeteilt. Die beobachteten Werte stimmen mit den berechneten überein.

Bei der Durchsicht der Dipolmomente von disubstituierten Benzolderivaten mit nicht gewinkelten Substituenten fällt auf, dass die gemessenen[1]) Dipolmomente bei den drei isomeren Chlortoluolen mit den auf Grund vektorieller Zusammensetzung errechneten verhältnismässig schlecht übereinstimmen. Es schien deshalb ratsam, die Momente der genannten Substanzen mit möglichster Genauigkeit erneut zu bestimmen. Ausserdem sollte ein weiteres Beispiel für substituierte Nitrile mit nichtgewinkeltem zweitem Substituenten gemessen werden, da in der Literatur[2]) bezüglich der Nitrilgruppe unwahrscheinliche Angaben zu finden sind. Es wurde Tolunitril gewählt, da an diesem gleichzeitig geprüft werden konnte, ob — ähnlich wie beim *o*-Chlortoluol und anderen *o*-Verbindungen, bei denen der zweite Substituent die CH_3-Gruppe ist — ein messbarer Orthoeffekt nicht auftritt.

Die Messungen wurden ausgeführt mit der in der Arbeit von K. L. Wolf und J. W. Gross[3]) beschriebenen Apparatur. Die Bezeichnungen sind ebenfalls dieselben wie dort. Alle zur Messung verwandten Substanzen waren optisch rein.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 bis 5, die Momente selbst zusammen mit den auf Grund einfacher vektorieller Zusammensetzung (alle Gruppenmomente nichtgewinkelt) errechneten Werten in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 1. Benzol.

$\varepsilon = 2{\cdot}280$	$n_\infty = 1{\cdot}47480$	$\varrho = 0{\cdot}87652$
$P_2 = 26{\cdot}630$	$P''_{El_2} = 25{\cdot}060$	

[1]) P. Walden und O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1929.
[2]) L. Bergmann, E. Engel und S. Sandor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930.
[3]) K. L. Wolf und J. W. Gross, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 322. 1931.

Tabelle 2[1]). *o*-Chlortoluol.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·05637	2·4435	0·89080	1·47685	29·458	25·614	76·70	34·55	42·16
2	0·04750	2·4183	0·88850	1·47670	29·030	25·540	77·13	34·85	42·28
3	0·03677	2·3865	0·88594	1·47615	28·436	25·381	75·73	33·39	42·34
4	0·02392	2·3487	0·88252	1·47588	27·835	25·308	76·98	34·78	42·19
5	0·01292	2·3170	0·87972	1·47547	27·283	25·200	77·22	34·83	42·38

$${}_0P'_1 + P''_{UR_1} = 42{\cdot}0 \pm 1 \qquad \mu' = 1{\cdot}41_4 \pm 0{\cdot}02$$

$$P''_{UR_1} = 5{\cdot}2$$

$${}_0P'_1 = 36{\cdot}8 \pm 1 \qquad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}32_4 \pm 0{\cdot}02}$$

Tabelle 3. *m*-Chlortoluol.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·02124	2·3820	0·88101	1·47523	28·306	25·280	105·55	34·74	70·8
2	0·01582	2·3564	0·87996	1·47513	27·886	25·223	106·08	34·45	71·6
3	0·01327	2·3450	0·87940	1·47506	27·735	25·230	109·99	34·79	73·2
4	0·00839	2·3193	0·87832	1·47495	27·284	25·160	104·69	35·29	69·4
5	0·00651	2·3130	0·87812	1·47492	27·167	25·136	109·07	34·41	74·6

$${}_0P'_1 + P''_{UR_1} = 73{\cdot}0 \pm 3 \qquad \mu' = 1{\cdot}86_4 \pm 0{\cdot}04$$

$$P''_{UR_1} = 5{\cdot}4$$

$${}_0P'_1 = 67{\cdot}6 \pm 3 \qquad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}79_4 \pm 0{\cdot}04}$$

Tabelle 4. *p*-Chlortoluol.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·04246	2·507	0·88670	1·47600	30·204	25·481	110·8	34·64	76·16
2	0·03341	3·458	0·88454	1·47585	29·459	25·397	111·3	34·68	76·60
3	0·03037	2·442	0·88385	1·47560	29·209	25·360	111·5	34·47	77·08
4	0·02039	2·390	0·88150	1·47555	28·385	25·270	112·7	34·67	78·07
5	0·01859	2·380	0·88100	1·47550	28·231	25·254	112·9	34·69	78·20
6	0·01378	2·353	0·87990	1·47540	27·810	25·205	112·5	34·57	77·96
7	0·00936	2·330	0·87882	1·47530	27·444	25·164	113·4	34·51	78·95

$${}_0P'_1 + P''_{UR_1} = 79{\cdot}5 \pm 1 \qquad \mu' = 1{\cdot}94_6 \pm 0{\cdot}015$$

$$P''_{UR_1} = 5{\cdot}2$$

$${}_0P'_1 = 74{\cdot}3 \pm 1 \qquad \boldsymbol{\mu = 1{\cdot}88_1 \pm 0{\cdot}015}$$

[1]) Die Momentwerte sind in Tabelle 2 bis 5 in 10^{-18} elektrostat. Einh. als Einheit angegeben.

Tabelle 5. *o*-Tolunitril.

	c_1	ε	ϱ	n_∞	P_{12}	$R_{\infty 12}$	P_1	P''_{El_1}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
1	0·02054	2·7229	0·87993	1·47595	32·689	25·272	321·6	34·66	286·9
2	0·01683	2·6393	0·87925	1·47580	31·629	25·238	323·7	34·81	288·8
3	0·01112	2·5170	0·87845	1·47540	30·003	25·173	329·9	33·81	296·0
4	0·00707	2·4293	0·87774	1·47535	28·792	25·138	332·7	34·10	298·6

$${}_0P'_1 + P_{UR_1} = 304{\cdot}5 \pm 2 \qquad \mu' = 3{\cdot}81_2 \pm 0{\cdot}01$$

$$P''_{UR_1} = 5{\cdot}2$$

$${}_0P'_1 = 299{\cdot}3 \pm 2 \qquad \boldsymbol{\mu = 3{\cdot}77_5 \pm 0{\cdot}01}$$

Tabelle 6.

Substanz	$\mu\,10^{18}$ ber.	$\mu\,10^{18}$ beob.
Toluol	—	0·40 ± 0·05
Chlorbenzol . .	—	1·55 ± 0·05
Benzonitril . .	—	3·90 ± 0·05
o-Chlortoluol .	1·39	$1{\cdot}32_4 \pm 0{\cdot}02$
m-Chlortoluol	1·78	$1{\cdot}79_4 \pm 0{\cdot}04$
p-Chlortoluol .	1·94	$1{\cdot}88_1 \pm 0{\cdot}015$
o-Tolunitril . .	3·72	$3{\cdot}77_5 \pm 0{\cdot}01$

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Momenten ist, wie Tabelle 6 zeigt, in allen vier Fällen vollauf befriedigend. Bezüglich der Nitrilgruppe spricht die Messung am *o*-Tolunitril zusammen mit den anderweitig bekannten[1]) Momentwerten von *p*-Brombenzonitril und *o*-Chlorbenzonitril (beobachtet 2·64, berechnet 2·40 bzw. 4·75 und 4·84) dafür, dass das Moment der *CN*-Gruppe in der Ebene des Benzols liegt [Momentrichtung ist Richtung der Verbindungslinie der beiden Kohlenstoffatome, negativer Pol liegt aussen[2])]. Da auch beim *p*-Nitranilin die Abweichung von der Vektorzusammensetzung wesentlich geringer ist[3]), als es auf Grund einer ersten Messung von Højendahl den Anschein hatte, gewinnt man allgemein den Eindruck, dass Abweichungen von der Vektorzusammen-

[1]) L. Bergmann, E. Engel und S. Sandor, loc. cit. O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 79. 1931. [2]) Der bei Bergmann, Engel und Sandor gezogene Schluss bezüglich einer anderen Lage des Moments der Nitrilgruppe stützt sich offenbar auf Effekte, die kaum die Messfehler übersteigen. Das dort als Beweisstück angeführte *p, p'*-Dicyandiphenyl ist unter der angegebenen Literaturstelle nicht zu finden. [3]) Siehe K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 203. 1931.

setzung in den Fällen, in denen gewinkelte Substituenten nicht vorhanden sind, eine geringere Rolle spielen, als man eine Zeitlang zu glauben geneigt war. Wir haben deshalb eine Neuberechnung der Momente der Di- und Triderivate im Sinne der Arbeit von Herzfeld und Smallwood[1]) auf Grund genaueren Messmaterials, das — wo nötig — noch ergänzt werden soll, in Angriff genommen, über deren Ergebnisse später berichtet werden soll.

[1]) K. F. Herzfeld und H. M. Smallwood, J. Am. chem. Soc. 52, 1919. 1930.

Kiel, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
August 1931.

Über die elektrischen Momente der Nitrohalogenbenzole.

Von

Hermann Lütgert.

(Eingegangen am 3. 9. 31.)

Es werden die Gesamtpolarisationen der isomeren Nitrochlor-, Nitrobrom- und Nitrojodbenzole bei je zwei Temperaturen gemessen. Auf Grund dieser Messungen werden die Atompolarisationen, allerdings nur sehr roh, abgeschätzt und die elektrischen Momente berechnet.

Von den Momenten der Nitrohalogenbenzole sind bisher nur die der Nitrochlorbenzole von WALDEN und WERNER[1]) einerseits und von HOJENDAHL[2]) andererseits, und das des *p*-Nitrobrombenzols von HOJENDAHL[2]) veröffentlicht worden. Die noch vorhandene Lücke wurde mit den Versuchen, über die hier berichtet werden soll, durch die Messung der noch fehlenden Nitrobrombenzole und der Nitrojodbenzole verkleinert. Gleichzeitig wurden die Momente der bereits gemessenen Körper nochmals bestimmt, da die erwähnten vorliegenden Werte zum Teil Diskrepanzen aufweisen.

Um die Grösse der Atompolarisation, die von vielen Autoren bei der Berechnung der Momente vernachlässigt wird, wenigstens abschätzen zu können, wurden die Messungen bei zwei Temperaturen (25° und 65·4° bzw. 62·1°) durchgeführt. Die daraus für den temperaturunabhängigen Teil der Polarisation zu berechnenden Werte sind natürlich sehr roh, da bei der erforderlichen Extrapolation auf unendliche Temperatur die vorhandenen Fehler auf das 15fache anwachsen. Dennoch ist es auf diese Weise doch möglich, statt der sonst ziemlich allgemein üblichen Angabe des grösstmöglichen Wertes für das Moment, mit einem gewissen Fehlerbereich etwas über den wahrscheinlichsten Wert auszusagen[3]).

Die Messungen wurden in der bereits früher beschriebenen[4]) Apparatur durchgeführt. Dabei wurde, nachdem der Kondensator mit reinem Benzol gefüllt und eingespielt worden war, die Lösung durch zwei- bis dreimalige Zugabe von gewogenen Substanzmengen

[1]) WALDEN und WERNER, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1929. [2]) HOJENDAHL, Physikal. Z. **30**, 394. 1929. [3]) Es wird leider nicht immer mit genügender Deutlichkeit darauf hingewiesen, dass es sich bei den meisten für elektrische Momente angegebenen Werten infolge der Vernachlässigung der Atompolarisation um die grösstmöglichen Werte handelt. [4]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 29. 1931.

mehr und mehr konzentriert und jedesmal gemessen. So wurden bei jeder Temperatur und von jedem Körper zwei bis drei Messreihen aufgenommen und auf Übereinstimmung und linearen Verlauf der Dielektrizitätskonstanten-Konzentrationskurve geprüft. Wenn dabei bei höherer Konzentration ein Abweichen vom linearen Verlauf der Kurve durch mehr als einen Messpunkt belegt ist, so ist das bei den Ergebnissen vermerkt worden. Diese Punkte sind zur Auswertung später nicht mehr verwandt worden. Die Genauigkeit der Messungen beträgt $\pm 0{\cdot}03\,\%$ für die DK. Wie dieser Fehler die Polarisation je nach ihrer Grösse und bei verschiedenen Konzentrationen beeinflusst, ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen[1]).

Fehler der Gesamtpolarisation in Prozent.

Molenbruch	Polarisation		
	100	200	400
0·001	14	7	3·5
0·002	7	3·5	1·8
0·004	3·5	1·8	0·9
0·008	1·8	0·9	0·5

Bei der Berechnung der Gesamtpolarisation durch Bildung des Mittelwertes wurden die Einzelwerte dementsprechend mit Gewichten belegt, die der Konzentration proportional waren[2]).

Ergebnisse.

Extrapoliert man mittels der für die Gesamtpolarisation erhaltenen Werte auf den temperaturunabhängigen Teil der Polarisation (Elektronen- und Atompolarisation), so erhält man folgende Werte:

$C_6H_4NO_2$.

	Cl	*Br*	*J*
o	18 ± 35	8 ± 50	50 ± 40
m	24 ± 30	64 ± 38	26 ± 33
p	51 ± 22	7 ± 43	[3])
	Für die Elektronenpolarisation berechnet man für die drei Isomeren		
	37·6	40·5	45·5

[1]) Siehe Weissberger und Sängewald, Physikal. Z. **30**, 797. 1929. — Dabei wurde Sorge getragen, dass die Fehler in der Dichtebestimmung keinen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis hatten. Sie wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}01$ bestimmt. [2]) Siehe A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 312. 1931. [3]) *p*-Nitrojodbenzol ist in Benzol bei 25° sehr schwer löslich. Auf die Bestimmung der Polarisation bei dieser Temperatur wurde daher verzichtet.

Diese Ergebnisse erlauben es nicht, über die Grösse der Atompolarisation mehr als nur ganz rohe Annahmen zu machen. Man kann nur vermuten, dass sie für alle gemessenen Nitrohalogenide des Benzols nicht sehr verschieden sein wird, und zwar müssen die Werte alle zwischen 0 und 20 liegen. Da man auf jeden Fall mit einem endlichen Wert für die Atompolarisation wird rechnen müssen, so kommt man bei der Berechnung der Momente den Verhältnissen wohl am nächsten, wenn man diesen Wert in allen Fällen mit 10 ansetzt, und der dieser Grösse anhaftenden Unsicherheit sowie der relativ kleinen Unsicherheit der Gesamtpolarisation (etwa ± 3) durch eine Fehlerbreite von ± 10 für die Orientierungspolarisation Rechnung trägt. Die unter diesen Voraussetzungen errechneten Momente, die sicher einen sehr grossen Grad von Wahrscheinlichkeit haben, sind nachfolgend zusammengestellt worden. Dazugefügt sind die von Walden und Werner und die von Højendahl gefundenen Werte sowie die Werte, die unter der Annahme der normalen Valenzwinkel auf Grund der Einzelmomente von 3·8 für NO_2 an Benzol gebunden und 1·5 (1·2) für Halogen an Benzol gebunden durch Vektoraddition errechnet wurden[1]):

$C_6H_4NO_2$.

	Cl			*Br*		*J*	Berechnet
	Lütgert	Walden u. Werner	Højendahl	Lütgert	Højendahl	Lütgert	
o	3·96 ± 0·06	3·78	4·25	3·98 ± 0·06	—	3·66 ± 0·07	4·7 (4·5)
m	3·12 ± 0·08	3·18	3·38	3·17 ± 0·08	—	3·22 ± 0·09	3·3 (3·35)
p	2·34 ± 0·1	2·36	2·55	2·45 ± 0·1	2·53	2·63 ± 0·12	2·3 (2·6)

Die Übereinstimmung mit den Werten von Walden und Werner ist ausgezeichnet. Die Werte von Højendahl sind wohl alle etwas zu hoch.

Zwei Folgerungen kann man aus dem Vergleich dieser Ergebnisse mit den berechneten Werten ziehen:

1. Die Annahme, dass sich die Teilmomente zweier Substituenten am Benzol in 1·3- und 1·4-Stellung gegenseitig nicht irgendwie beeinflussen, ist für die Nitrohalogenbenzole in erster Näherung berechtigt.

[1]) Der Faktor 10^{18} ist hier der Einfachheit halbegr wegelassen worden.

2. Die Abweichung der Momente 1·2 disubstituierter Benzole von den berechneten Werten kann nicht allein eine Folge der Raumerfüllung sein, denn es müssten sich in diesem Fall in den Momenten der *o*-Nitrohalogenbenzole Unterschiede zeigen, die aus der verschiedenen Grösse der Halogenatome herzuleiten wären, und das ist nicht der Fall.

Anmerkung bei der Korrektur: Als diese Untersuchung abgeschlossen und zum Druck gegeben worden war, erschien die Arbeit von L. Tiganik[1]). Er veröffentlicht ebenfalls Dipolmessungen der Nitrochlor- und Nitrobrombenzole. Die von ihm gefundenen Werte liegen alle 7 bis 9% höher als die hier mitgeteilten. Dieser Unterschied ist leicht zu erklären. Der bei meinen Messungen benutzte Kondensator wurde, wie früher schon gesagt[2]) mit Gemischen von Nitrobenzol-Benzol nach Messungen von Philip geeicht. Auf Grund dieser Messungen berechnet man das Moment des Nitrobenzols zu $\mu \leqq 3{\cdot}75$[3]). Tiganik dagegen findet für Nitrobenzol $\mu \leqq 3{\cdot}97$ d. h. 6% höher. Die Unterschiede beruhen also im wesentlichen auf verschiedenen Eichwerten für die verwandten Kondensatoren. Es wurde aber davon Abstand genommen eine Umrechnung vorzunehmen, da sich die von mir gefundenen Werte ausgezeichnet an die von Walden und Werner[4]) anlehnen. Diese Autoren eichen ihren Messkondensator mit einem Aceton-Alkoholgemisch auf Grund der Messungen von Drude[5]). Ferner stimmt der früher von mir für Blausäure gefundene Wert sehr gut mit dem von O. Werner überein[6]). Werner eicht seinen Kondensator mit einem Alkohol-Benzolgemisch nach Messungen von Philip. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung von drei völlig unabhängig gemachten Messreihen, deren Eichungen auf ganz verschiedenen Messungen aufbauen, veranlassen dazu an den hier veröffentlichten Zahlen vorläufig festzuhalten. Es wird später hierauf noch zurückgekommen werden. Wichtig ist zunächst, dass die beiden Schlussfolgerungen über die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten durch diese Verschiedenheiten nicht berührt werden.

[1]) L. Tiganik, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 425. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **14**, 30. 1931. [3]) Durch diese Bezeichnungsweise soll angedeutet werden, dass bei der Berechnung die Atompolarisation nicht berücksichtigt wurde. [4]) Walden und Werner, loc. cit. [5]) Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1928. [6]) Z. physikal. Ch. (B) **4**, 371. 1929.

Messungen.

o-Nitrochlorbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
			Temperatur 25·0°		
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00184	78·193	0·87446	2·3160	27·265	368
0·00246	78·243	0·87486	2·3314	27·491	375
0·00347	78·323	0·87553	2·3560	27·848	376
0·00375	78·344	0·87573	2·3609	27·918	369
0·00482	78·436	0·87643	2·3859	28·281	369
0·00562	78·493	0·87699	2·4059	28·560	370
					$\overline{P_2} = 371$
			Temperatur 62·1°		
0·00000	78·047	0·83357	2·2045	26·823	—
0·00167	78·180	0·83470	2·2363	27·334	333
0·00313	78·297	0·83580	2·2643	27·774	330
0·00358	78·332	0·83600	2·2729	27·913	331
0·00511	78·453	0·83702	2·3031	28·383	332
0·00625	78·544	0·83781	2·3255	28·729	332
					$\overline{P_2} = 332$

m-Nitrochlorbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
			Temperatur 25·0°		
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00165	78·179	0·87427	2·2982	27·011	252
0·00252	78·247	0·87483	2·3110	27·200	251
0·00396	78·362	0·87576	2·3325	27·520	250
0·00517	78·457	0·87657	2·3506	27·786	249
0·00630	78·548	0·87730	2·3670 [1]	28·094	247
0·00756	78·649	0·87814	2·3855 [1]	28·295	246
0·00868	78·737	0·87885	2·4019 [1]	28·533	245
					$\overline{P_2} = 250$
			Temperatur 65·4°		
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00199	78·205	0·83080	2·2225	27·253	221
0·00252	78·246	0·83115	2·2285	27·351	220
0·00391	78·358	0·83203	2·2461	27·638	224
0·00496	78·441	0·83267	2·2586	27·841	223
0·00694	78·597	0·83390	2·2828	28·231	224
					$\overline{P_2} = 223$

[1]) Die letzten drei Werte für die DK weichen deutlich von der Geraden ab.

p-Nitrochlorbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
		Temperatur 25·0°			
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00204	78·210	0·87460	2·2913	26·909	160
0·00357	78·330	0·87557	2·3048	27·116	161
0·00415	78·377	0·87597	2·3101	27·197	162
0·00640	78·556	0·87745	2·3295	27·492	160
0·00721	78·621	0·87798	2·3363	27·595	160
0·00892	78·756	0·87911	2·3514	27·822	160
0·01065	78·893	0·88032	2·3666	28·047	159
					$\bar{P}_2 = 160$
		Temperatur 65·4°			
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00158	78·173	0·83050	2·2103	27·058	148
0·00203	78·208	0·83075	2·2130	27·105	145
0·00367	78·339	0·83175	2·2252	27·312	148
0·00408	78·372	0·83205	2·2283	27·364	148
0·00660	78·572	0·83355	2·2457	27·657	146·5
0·00667	78·576	0·83360	2·2464	27·667	147
					$\bar{P}_2 = 147$

o-Nitrobrombenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
		Temperatur 25·0°			
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00106	78·178	0·87440	2·2988	27·012	380
0·00119	78·195	0·87460	2·3017	27·055	377
0·00220	78·319	0·87573	2·3250	27·399	373
0·00286	78·402	0·87652	2·3418	27·643	378
0·00300	78·418	0·87667	2·3448	27·686	376·5
					$P_2 = 377$
		Temperatur 65·4°			
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00209	78·307	0·83175	2·2383	27·507	333
0·00239	78·344	0·83210	2·2442	27·601	334
0·00364	78·498	0·83340	2·2682	27·987	334
0·00540	78·716	0·83540	2·3018	28·515	332
					$\bar{P}_2 = 333$

m-Nitrobrombenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
			Temperatur 25·0°		
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00169	78·256	0·87515	2·2997	27·030	259
0·00190	78·283	0·87538	2·3033	27·084	262
0·00280	78·407	0·87640	2·3159	27·277	256
0·00372	78·506	0·87745	2·3304	27·488	256
0·00393	78·533	0·87770	2·3342	27·544	258
0·00535	78·709	0·87930	2·3559	27·864	256
					$\bar{P}_2 = 257$
			Temperatur 65·4°		
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00156	78·240	0·83125	2·2186	27·189	234
0·00267	78·378	0·83250	2·2332	27·427	237
0·00414	78·559	0·83420	2·2514	27·720	233
0·00570	78·753	0·83600	2·2717	28·045	233
					$\bar{P}_2 = 234$

p-Nitrobrombenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
			Temperatur 25·0°		
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00242	78·347	0·87590	2·2968	26·995	175
0·00250	78·356	0·87600	2·2976	27·007	175
0·00286	78·401	0·87640	2·3007	27·056	173
0·00301	78·411	0·87655	2·3027	27·084	175
0·00377	78·514	0·87740	2·3096	27·197	175·5
0·00462	78·618	0·87835	2·3169[1]	27·306	171·5
0·00503	78·669	0·87882	2·3208[1]	26·364	171·0
					$\bar{P}_2 = 174$
			Temperatur 65·4°		
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00171	78·260	0·83140	2·2119	27·084	154
0·00330	78·454	0·83308	2·2240	27·289	155
0·00544	78·720	0·83538	2·2400	27·559	154·5
					$\bar{P}_2 = 155$

[1]) Die letzten beiden Werte für die DK weichen deutlich von der Geraden ab.

o-Nitrojodbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
			Temperatur 25·0°		
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00118	78·249	0·87517	2·2982	27·005	339
0·00169	78·336	0·87598	2·3090	27·167	341
0·00298	78·556	0·87810	2·3354	27·556	335
0·00341	78·630	0·87885	2·3440	27·681	333
0·00444	78·806	0·88055	2·3659	27·999	334
					$\bar{P}_2 = 335$
			Temperatur 65·4°		
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00102	78·221	0·83120	2·2162	27·146	301
0·00140	78·287	0·83173	2·2220	27·243	296
0·00204	78·396	0·83275	2·2335	27·430	303
0·00261	78·493	0·83365	2·2430	27·583	302
0·00316	78·586	0·83455	2·2530	27·742	304
0·00350	78·646	0·83505	2·2574	27·816	298
					$\bar{P}_2 = 301$

m-Nitrojodbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
			Temperatur 25·0°		
0·00000	78·047	0·87322	2·2736	26·636	—
0·00124	78·259	0·87522	2·2932	26·934	267
0·00208	78·403	0·87658	2·3072	27·145	271
0·00372	78·683	0·87915	2·3338	27·545	271
0·00401	78·724	0·87960	2·3371	27·592	265
0·00562	79·007	0·88220	2·3647	28·002	269
					$\bar{P}_2 = 269$
			Temperatur 65·4°		
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00224	78·429	0·83293	2·2276	27·342	239
0·00225	78·431	0·83293	2·2271	27·335	235
0·00395	78·723	0·83555	2·2505	27·719	242
0·00435	78·790	0·83620	2·2555	27·799	241
0·00601	79·074	0·83875	2·2772	28·151	240
0·00625	79·115	0·83915	2·2806	28·194	239
					$P_2 = 240$

p-Nitrojodbenzol.

Molenbruch	Molgewicht	Dichte	DK	$P_{1,2}$	P_2
		Temperatur 65·4°			
0·00000	78·047	0·82952	2·1990	26·866	—
0·00198	78·385	0·83258	2·2169	27·169	180
0·00226	78·434	0·83300	2·2194	27·211	180
0·00467	78·845	0·83680	2·2417	27·582	180
0·00490	78·885	0·83720	2·2441	27·620	181
0·00665	79·184	0·83985	2·2603	27·891	181
					$\overline{P_2} = 181$

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützte diese Arbeit dadurch, dass sie die Mittel für die Apparatur zur Verfügung stellte. Dafür sei ihr an dieser Stelle gedankt.

Herrn Prof. Braune habe ich zu danken für die Gastfreundschaft, die er mir in seinem Institut gewährte, und für den Anteil, den er an meinen Untersuchungen nahm.

Hannover, Physikal.-chem. Institut d. Technischen Hochschule.

Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff.

Von

H. W. Thompson und C. F. Kearton.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 31.)

Es werden die Einflüsse verschiedener Faktoren auf den kritischen Druckbereich für die spontane Verbrennung von Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemischen untersucht. Durch Änderung der Gefässgrösse sowie auch des Mischungsverhältnisses, wird die obere Druckgrenze merklich beeinflusst. Es wird gezeigt, dass die Reaktionsketten durch Zusammenstoss mit Schwefelkohlenstoff oft abgebrochen werden, mit Sauerstoff aber sich weiter fortpflanzen. Offenbar dient auch die Wand als Kettenbrecher, da sie mit Schwefelkohlenstoff bedeckt ist. Ein Reaktionsmechanismus wird besprochen, in dem eine Art Peroxyd entstehen soll.

Die vor einem Jahre in dieser Zeitschrift veröffentlichte Untersuchung über die Verbrennung von Schwefelkohlenstoffdampf mit Sauerstoff[1]) wurde inzwischen weiter fortgesetzt. Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse unserer neueren Versuche mitgeteilt werden, bei denen für jeden einzelnen Versuch trotz der damit verbundenen Unbequemlichkeit stets ein sauberes Gefäss verwendet wurde.

Die auffallendste Eigenschaft der Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffreaktion besteht darin, dass sie mit der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei niedrigen Drucken eine Ähnlichkeit aufweist[2]). Es zeigte sich nämlich, dass oberhalb von etwa 138° C ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff nur zwischen zwei Druckgrenzen zündet, ausserhalb welcher die Verbrennung kaum vor sich geht.

Dieser für die spontane Explosion kritische Druckbereich erweitert sich mit steigender Temperatur. Versuche von der Art, wie die von Alyea und Haber[3]) bei Untersuchung der Verbrennung des Wasserstoffknallgases, deuteten darauf, dass die Zündung auch in diesem Falle von der Wand ausgeht. Gemische aus Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff entflammten „ohne Wand" erst bei merklich höheren Temperaturen, als in den gewöhnlich gebrauchten Quarzgefässen.

Nun ist es in der letzten Zeit von höchstem Interesse geworden, unsere Kenntnis sowohl über den Anfang und Abbruch, wie auch über

[1]) Thompson, Naturw. **18**, 531. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **10**, 280. 1930. [2]) Thompson und Hinshelwood. Pr. Roy. Soc. (A) **122**, 610. 1929. [3]) Alyea und Haber, Naturw. **18**, 441. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **10**, 193. 1930.

die Fortpflanzung von Reaktionsketten zu erweitern. Zunächst wurde der Schwefelkohlenstoffall der Wasserstoffverbrennung vollkommen analog angesehen. Wir haben aber jetzt die Einflüsse der Gefässdimensionen, die des Mischungsverhältnisses und die des Zusatzes fremder Gase und anderer Faktoren auf diese Reaktion untersucht. Es zeigte sich, dass die beiden Fälle nicht in allen Einzelheiten parallel sind.

Die experimentelle Anordnung und die Versuchsmethode waren mit den früher beschriebenen prinzipiell identisch. Die meisten Daten wurden aus Versuchen entnommen, bei denen mit verschiedenen Gemischen gefüllte Glasrohre in ein geheiztes Ölbad eingetaucht wurden („Methode der konstanten Dichte und veränderlichen Temperatur"). Als Lichtquelle für die photochemischen Versuche wurde die unfiltrierte Strahlung einer ziemlich intensiven Quecksilberlampe benutzt.

Ergebnisse.

Der Einfluss der Gefässgrösse auf die Druckgrenzen der Explosion wurde in der Weise studiert, dass die Grenzen in verschieden weiten Gefässen ermittelt wurden. Im Falle des Wasserstoffknallgases hat man aus den allerersten Versuchen geglaubt, dass die obere Grenze von der Wand ganz unabhängig ist. Von Alyea und Haber ist aber gefunden worden, dass die Druckgrenze von der adsorbierten Gasschicht an der Wand abhängig ist; und Alyea schlug spezielle Mechanismen für die Entstehung der Ketten von der adsorbierten Gasschicht vor[1]). Neuere Versuche von Hinshelwood[2]) über die Wandreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff widersprechen aber der Alyeaschen Deutung. Demnach ist die Abhängigkeit der oberen Zündungsgrenze von den Wandbedingungen noch nicht völlig geklärt; auf jeden Fall ist dieselbe im Wasserstoff-Sauerstoffall nicht besonders ausgeprägt.

In dem Falle des Schwefelkohlenstoffs ist es jedoch sicher, dass die niedrigste Entflammungstemperatur mit Änderung der Gefässweite sich ändert, und zwar mit Verkleinerung des Gefässes verschiebt sich das ganze Explosionsgebiet nach höheren Temperaturen (Fig. 1). Ferner gibt es Hinweise darauf, dass die Kurven ABC, $A'B'C'$ und $A''B''C''$ bei abnehmender Gefässweite immer flacher werden. Obwohl dies aus der Figur nicht klar hervorgeht, genügen drei Versuchs-

[1]) Alyea, J. Am. chem. Soc. 53, 1324. 1931. [2]) Hinshelwood, private Mitteilung, Arbeit im Druck.

reihen, den Sachverhalt darzustellen. Für diesen wurden Gefässe von 2·5, 1·0 und 0·5 cm Durchmesser verwendet. Typische Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Röhre A. 2·5 cm Durchmesser. 10 cm Länge.

Versuch Nr.	$CS_2 : 3O_2$. Totaldruck mm (ber.)	Ergebnis
	1. Temperatur 160° C.	
4	38	keine Explosion
3	64	Explosion
5	133·5	„
2	159	„
6	208·5	„
7	244·5	keine Explosion in 3 Min.
8	311·2	„ „ „ 3 „
1	360	„ „ „ 3 „
9	410·5	„ „ „ 3 „
	2. Temperatur 200° C.	
8	38	explodierte nach 30 Sek.
3	120·5	„ „ 10 „
1	369	„ „ 10 „
2	420	„ „ 25 „
6	432	„ „ 30 „
4	506	„ „ 1 Min.
5	656	„ „ 20 Sek.
7	935	keine Explosion in 3 Min.
9	1055	„ „ „ 3 „
	3. Temperatur 180° C.	
1	182	explodierte nach 15 Sek.
2	224	„ „ 15 „
4	286·5	„ „ 19 „
3	349	„ „ 18 „
5	398·5	„ „ 44 „
7	486	keine Explosion in 5 Min.
6	635	„ „ „ 5 „

Röhre B. 1·0 cm Durchmesser. 11 cm Länge.

Versuch Nr.	$CS_2 : 3O_2$. Totaldruck mm (ber.)	Ergebnis
	1. Temperatur 217° C.	
6	213	explodierte nach 12 Sek.
3	259	„ „ 12 „
4	338	„ „ 10 „
7	396	„ „ 11 „
5	441	„ „ 35 „
1	656	keine Explosion in 5 Min.
2	1161	„ „ „ 5 „

Röhre B (Fortsetzung).

Versuch Nr.	$CS_2 : 3\,O_2$. Totaldruck mm (ber.)	Ergebnis
	2. Temperatur 202° C.	
8	88	explodierte nach 1 Min. 10 Sek.
2	155	„ „ 30 Sek.
4	201	„ „ 25 „
5	266	„ „ 35 „
3	314	„ „ 30 „
7	414	keine Explosion in 5 Min.
6	563	„ „ „ 5 „
1	653	„ „ „ 5 „

Abgeschätzte Werte der Grenzen.

Rohr-Typus	Temperatur	Volumenverhältnis immer $1\,CS_2 : 3\,O_2$ Untere Grenze mm	Obere Grenze mm
A	142	—	169
	150	85	148, 186
	160	60	227
	172	—	300
	173	—	344
	180	—	442, 400
	190	—	612
	200	—	795
	210	—	870
B	172	181	187
	180	keine Explosion	keine Explosion
	185	130	—
	190	—	266, 285
	191	114	—
	200	—	395
	202	—	364
	210	—	> 500
	211	—	561
	217	—	587
	224	—	550
	235	—	800
	238	—	760
	250	—	935
	275	—	> 1095
C	224	140	280
	260	—	597
	275	—	> 1500
	290	—	> 2000

Wie aus den Tabellen zu sehen ist, wurde die untere Explosionsgrenze nur in einigen Fällen beobachtet. Dies liegt daran, dass die Beobachtung der unteren Druckgrenze mit gewissen Schwierigkeiten

verbunden ist. Bei hohen Drucken wurde das Ausbleiben der Explosion derart geprüft, dass das Gemisch, falls es nach 4- bis 5minutigem Eintauchen in dem Ölbad nicht entflammt hat, beim Herannähern an ein Gebläse stets zündete. Dies diente als Beweis dafür, dass der Druck des Gemisches oberhalb des zur Ölbadtemperatur gehörigen Grenzdruckes lag. Bei der Bestimmung der unteren Grenze wurde aber bemerkt, dass manchmal Gemische, die im Bade nicht sichtbar zündeten, auch im Gebläse nicht entflammten. Dies kann zwei Ursachen haben: entweder, dass die Gemische im Ölbad doch

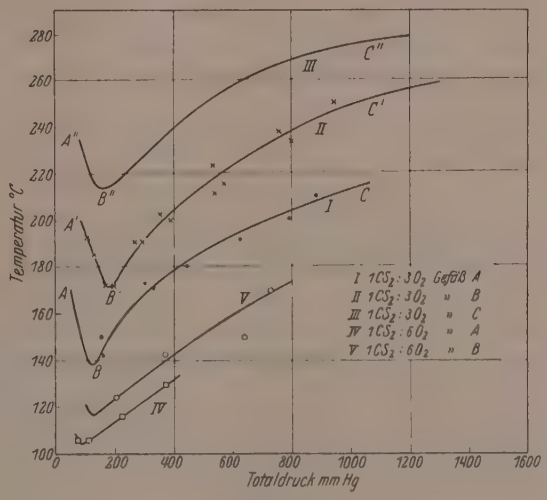


Fig. 1.

unbemerkt zündeten (dies wäre in Anbetracht der Schwachheit der Explosion durchaus möglich), oder — wir halten dies für die wahrscheinlichere Möglichkeit — die untere Druckgrenze ist fast temperaturunabhängig. Dies letztere scheint auch mit den Befunden in anderen Fällen, z. B. beim reinen Wasserstoffknallgas und auch bei Stickstoffperoxydzusatz[1]) übereinzustimmen, da diese ebenfalls eine temperaturunabhängige, untere Druckgrenze aufweisen.

Es wurden ferner Versuche von einer anderen Art ausgeführt, um genauere Werte für die untere Grenze zu erhalten. In diesen Versuchen wurden Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemische von gewünschter Zu-

[1]) Thompson und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) 124, 219. 1929.

sammensetzung in ein vorher evakuiertes geheiztes Gefäss eingeführt. Bei der unteren Druckgrenze sollte das Gemisch beim Hereinströmen explodieren. Diese Methode ist aber mit einer prinzipiellen Schwierigkeit verbunden, indem wegen der Induktionszeit der Explosion ein zu grosser Wert für den Explosionsdruck gemessen wird. Auch hängt die Zündung von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Tatsächlich konnte man auf diese Weise keine reproduzierbaren Messungen machen.

Hier bedarf auch ein weiterer Punkt der Erwähnung. In den engsten Rohren explodierten bei 275° C alle Gemische bei Drucken unterhalb 1500 mm, und auch vielleicht bei noch höheren Drucken. Wie schon in anderen Fällen darauf hingewiesen worden ist, muss die Kurve BC bzw. $B'C'$ und $B''C''$ bei einer bestimmten Temperatur und dem zugehörigen Druck umkehren. Der Umkehrpunkt ist von Semenoff im Falle des Wasserstoffknallgases besprochen worden[1]). Hier könnte es wohl auch sein, dass ein Maximum in der Kurve III schon bei etwa 270° C erreicht worden ist. Bei Gesamtdrucken oberhalb von ungefähr 1000 mm waren die Explosionen viel heftiger als man erwartet hätte, und trugen den Charakter einer Verpuffung. Ob im allgemeinen der Charakter der Entflammung beim Überschreiten des Maximums wirklich sich ändert, möchten wir aber nicht behaupten.

Die Änderung der Entzündungsfähigkeit von Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemischen mit Gefässgrösse und Totaldruck bietet ein sofortiges Verständnis der Versuche älterer Beobachter, die streuende Resultate erhalten haben[2]). In unseren Versuchen, wie auch in den früheren von Thompson[3]), war die Trägheit der Verbrennung ausserhalb des Druckgebiets der Explosion sehr ausgeprägt. Hier waren die Induktionszeiten meistens kleiner, als in den früheren Versuchen; es könnte wohl sein, dass diese Veränderlichkeit von Verunreinigungen in dem Schwefelkohlenstoff veranlasst wird. Bei Abwesenheit einer Induktionszeit, d. h. wenn bei Einleitung des Sauerstoffs in das mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Gefäss Explosion sofort eintritt, wurde eine etwas niedrigere „Minimum"-Zündungstemperatur gefunden als durch die andere Methode. Dieses liegt vermutlich daran, dass die Adsorptionsgleichgewichte hier etwas anders sind und die Erzeugung der Ketten irgendwie anders vor sich geht.

[1]) Korff, Kowalsky, Sagulin und Semenoff, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 307. 1930.
[2]) Siehe Bone und Townsend, Flame and Combustion in Gases, Kap. 33.
[3]) Thomson, Naturw. **18**, 531. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **10**, 280. 1930.

Die Fortpflanzung der Ketten wird offenbar durch Sauerstoffüberschuss begünstigt und von Schwefelkohlenstoff selbst etwas gehemmt. Die niedrigste Entflammungstemperatur eines $1\,CS_2:3\,O_2$-Gemisches liegt bei jedem Druck höher, als jene eines $1\,CS_2:6\,O_2$-Gemisches. Dieses Verhalten ist in den Kurven IV und V der Fig. 1 dargestellt, welche aus folgenden Daten stammen.

Rohr-Typus	Temperatur	Volumenverhältnis immer $1\,CS_2:6\,O_2$	
		Untere Grenze mm	Obere Grenze mm
B	123	—	200
	142	—	382
	150	—	630
	170	—	720
	195	—	>1100
A	106	81	100
	117	—	221
	131	—	382

Aus der auftretenden Volumenänderung bei der Verbrennung ist glaubhaft, dass in beiden Fällen dieselbe Reaktion stattfindet. Einige Messungen mit $1\,CS_2:1\,O_2$-Gemischen sind mit dem Nachteil verbunden, dass bei diesem Mischungsverhältnis eine grosse Menge Schwefel abgeschieden wird und die Reaktion verläuft nicht wie bei Sauerstoffüberschuss. Auf jeden Fall zünden im allgemeinen $1\,CS_2:1\,O_2$-Gemische, selbst in den weitesten Gefässen, die wir verwendet haben, nicht unterhalb von etwa 180° bis 190° C, und man muss annehmen, dass die kettenfortpflanzenden Prozesse bei diesem Mischungsverhältnis verhindert sind.

Z. B. explodiert ein Gemisch aus 50 mm CS_2 und 250 mm O_2 bei 190° C nach einigen Sekunden oder Minuten, während das Gemisch von 150 mm CS_2 mit 250 mm O_2 bei dieser Temperatur selbst nach 1 Stunde nicht zündet. Diese begünstigende Wirkung des Sauerstoffs für die Kettenausbreiterung und die Hemmung durch Schwefelkohlenstoff selbst bedarf einer näheren Überlegung, auf die wir weiter unten zu sprechen kommen.

Eine solche hemmende Wirkung der zu oxydierenden Verbindung ist in der Verbrennung des Schwefelwasserstoffs vor kurzem gefunden worden[1]). Hier wurde nämlich festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit etwa der zweiten Potenz der Sauerstoffkonzen-

[1]) Thompson und Kelland, J. chem. Soc. London **1931**, 1809.

tration steigt, während sie umgekehrt proportional einer kleinen positiven Potenz der Schwefelwasserstoffkonzentration verläuft; d. h. die Ketten werden vom Schwefelwasserstoff selbst abgebrochen. Bei Stickstoffzusatz wird die Schwefelwasserstoffverbrennung verlangsamt, und bei grösseren Mengen des Diluens wird die Explosion unvollständig. Dagegen muss betont werden, dass jene Substanzen, die als „chemische" Inhibitoren gelten, als Kettenbrecher viel erfolgreicher als die inerten Gase wirken. Z. B. rufen kleine Mengen des Broms und des Äthylens eine merkliche Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor[1]). Es liegt nahe anzunehmen, wie Bäckström[2]) unter anderen gezeigt hat, dass die vortreffliche Wirkung solcher Substanzen auf einer chemischen Reaktion mit den aktiven Produkten, d. h. mit den Kettenträgern beruht. Letztere könnten wohl freie Atome oder Radikale sein; im Falle des Schwefelkohlenstoffs wird aber später eine andere und offenbar wahrscheinlichere Möglichkeit vorgeschlagen.

Der hemmende Einfluss des Stickstoffs, des Broms und des Äthylens auf die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff ist auch studiert worden. Hier aber muss man den Effekt an beiden Grenzen untersuchen, denn die diese Grenzen bestimmenden Prozesse dürften a priori prinzipiell zu unterscheiden sein. Es zeigt sich, dass Äthylen-, Brom- bzw. Stickstoffzusatz eine Erhöhung der unteren Druckgrenze der Explosion verursacht. Mit Äthylen kann der Einfluss sehr bedeutend werden, indem die Entflammungstemperatur viel höher liegt. Stickstoff ist am allerwenigsten wirksam.

Von den inerten Gasen wird die obere Druckgrenze vielleicht kaum beeinflusst, bis die Konzentration derselben sehr gross wird. Mit Äthylen und vermutlich leichter adsorbierbaren Gasen wird der Effekt ausgeprägter, und zwar in dem Sinne, dass die Zumischung des fremden Gases die Mengen von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff herabsetzt, welche für die Hemmung der Explosion nötig sind. Dafür wird eine Erklärung in der Diskussion vorgeschlagen.

Um den Reaktionsmechanismus näher kennen zu lernen, haben wir auch die photochemische Reaktion des Sauerstoffs mit Schwefelkohlenstoff studiert, indem wir Gemische der Substanzen bei verschiedenen Drucken und bei Temperaturen zwischen 20° bis 130° C in Quarzgefässen mit ultraviolettem Licht bestrahlten. Von Ber-

[1]) N. S. Kelland, unveröffentlichte Beobachtungen. [2]) Bäckström, J. Am. chem. Soc. **49**, 714. 1927. Trans. Farad. Soc. **24**, 601. 1928.

THELOT[1]) ist dieser Prozess untersucht worden. Nach Bestrahlung solcher Gemische während Tage und oft Monate hat er eine teilweise, in manchen Fällen jedoch kaum merkliche Reaktion beobachtet. Zu unserer Überraschung führten unsere Versuche nach sorgfältiger Wiederholung zu keiner photochemischen Reaktion; weder eine langsame Verbrennung, noch eine Verschiebung der Explosionsgrenzen wurde beobachtet. Wir haben nämlich geglaubt, dass entweder die vom Schwefelkohlenstoff durch Lichtabsorption in der Gegend der Prädissoziationsgrenze abgespaltenen Schwefelatome oder die *CS*-Radikale mit Sauerstoff reagieren würden. Dies ist aber offenbar nicht der Fall. Um die Reaktionsträgheit zu erklären, kann man verschiedene Hypothesen machen. Dass die Strahlung nicht adsorbiert wird, halten wir für unmöglich, weil in der Tat Schwefel allmählich sich abscheidet. Es bleiben zwei andere Möglichkeiten: entweder die *S*-Atome bzw. *CS*-Radikale reagieren nicht mit Sauerstoffmolekülen oder die Ketten werden auf irgendwelche Weise schnell abgebrochen. Wenn letzteres der Fall wäre, so hätte man auf jeden Fall eine winzige Reaktion messen können sollen. Daher muss man wohl glauben, dass *S*-Atome nicht mit Sauerstoffmolekülen reagieren. Merkwürdig, wie dieser Schluss erscheinen mag, steht er nicht im Widerspruch mit anderen Entdeckungen der letzten Zeit, z. B. reagieren *O*-Atome mit H_2 ebenfalls schwer[2]). Die Hypothese muss aber durch Versuche geprüft werden, in welchen durch Lichtabsorption zersetzter Schwefeldampf mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird.

Den Versuchen von FARKAS, HABER und HARTECK[3]) folgend, in welchen Wasserstoffknallgas durch hinzugefügte *O*-Atome zur Vereinigung gebracht wurde, haben wir Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemische, die kleine Mengen Stickstoffperoxyd enthielten, bestrahlt. Weder thermisch noch photochemisch übte das Stickstoffperoxyd eine Wirkung aus. Nun ist von HARTECK und KOPSCH[2]) gefunden worden, dass Schwefelkohlenstoff von *O*-Atomen angegriffen wird. Deshalb müssen wir hier vermuten, dass die Zahl der durch *O*-Atome erzeugten Kettenglieder zu klein ist, um die Desaktivierung durch CS_2 selbst oder etwa durch Stickstoffperoxyd zu überwinden.

[1]) BERTHELOT, C. r. **126**, 1060. 1898. [2]) KOPSCH und HARTECK, Naturw. **17**, 727. 1929. Z. Elektrochem. **36**, 714. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **12**, 327. 1931. KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. **52**, 1868. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **13**, 155. 1931. [3]) FARKAS, HABER und HARTECK, Naturw. **18**, 266, 443. 1930. Z. Elektrochem. **36**, 711. 1930.

Diskussion.

Von Gill, Mardles und Tett[1]) ist die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff vor einiger Zeit studiert worden. Sie haben die hemmende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs selbst und auch anderer Verbindungen untersucht und als Kettenträger eine peroxydartige Verbindung $CS_2:O_2$ angenommen, welche beim Zusammenstoss mit Schwefelkohlenstoff zersetzt wird und zwar nach einer Gleichung

$$CS_2:O_2 + CS_2 = CS_2 + CS + SO_2,$$

so dass auf diese Weise der Schwefelkohlenstoff selbst stark inhibitorisch wirken könnte. Nach ihnen ist der Einfluss anderer „antiknock" Substanzen ebenso chemisch zu erklären.

Im Falle der Explosion des Wasserstoffknallgases bei niedrigen Drucken wurde ursprünglich die fundamentale Bildung des Wasserstoffsuperoxyds vorgeschlagen. Diese könnte wohl an der Wand stattfinden. Nach Bonhoeffer und Haber sowie auch Alyea und Haber sollte man eher

$$H_2 + O_2 = 2OH$$

an der Wand annehmen, wodurch die Knallgasvereinigung weiter nach dem Schema von Bonhoeffer und Haber[2]) vor sich gehen könnte. Während beide Hypothesen ihre eigenen Schwierigkeiten haben, besitzt doch die erste den Vorteil, die merkwürdige Wirkung des Stickstoffperoxyds auf diese Weise möglicherweise erklären zu können. Tatsächlich glauben wir, durch den Schwefelkohlenstoffall, in welchem wir auch die primäre Entstehung einer Art Peroxyd annehmen möchten, eine Unterstützung der ursprünglichen Idee zu haben.

Wir haben folgende wesentliche Ergebnisse festgestellt. Die Zündung von Schwefelkohlenstoff-Sauerstoffgemischen wird von der Anwesenheit einer Wand erleichtert; die untere Druckgrenze wird ein wenig durch Inertgaszusatz aufwärts verschoben, die obere Grenze bleibt dagegen fast unverändert. Die Kettenfortpflanzung wird von Schwefelkohlenstoff verhindert, von Sauerstoff stark begünstigt. Die obere Druckgrenze hängt von der Gefässweite ab, und zwar so, dass in engeren Gefässen der Totaldruck von Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff an der Grenze kleiner ist als in grösseren Gefässen. In der Zündung wird neben den Hauptprodukten (Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefeldioxyd) etwas CS und Schwefel gebildet.

[1]) Gill, Mardles und Tett, Trans. Farad. Soc. **24**, 374, 1928. [2]) Bonhoeffer und Haber, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263, 1928.

Der plausible Mechanismus des ganzen Prozesses, obwohl er nur hypothetischen Charakter aufweist, scheint der folgende zu sein. Es bildet sich zunächst die Substanz $CS_2:O_2$. Dies wird vermutlich an der Wand stattfinden. Die $CS_2:O_2$-Verbindung diffundiert in den Gasraum und unter den richtigen Druckverhältnissen werden die zur Zündung führenden, offenbar verzweigenden Ketten erzeugt. Zusammenstösse mit Sauerstoffmolekülen vermögen die Fortpflanzung erfolgreich zu gestalten. Bei einer bestimmten Schwefelkohlenstoffkonzentration werden die Ketten im Gas von dieser Substanz selbst so stark abgebrochen, indem CS_2 chemisch mit den aktiven Zentren reagiert, dass die Explosion nicht zustande kommt. Diese kettenbrechende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs kann aber auch an der Wand sehr leicht stattfinden, und tatsächlich noch leichter, wenn die Wand von dem leicht adsorbierten Schwefelkohlenstoff fast völlig bedeckt wird. Dass inerte Gase die obere Grenze kaum beeinflussen, findet eine einfache Deutung darin, indem die aktive $CS_2:O_2$-Verbindung nur chemisch zersetzt werden kann; auch werden solche inerten Gase verhältnismässig wenig an der Wand adsorbiert. Dass Äthylen und ähnliche Substanzen eine ausgeprägtere Wirkung zeigen, hängt vielleicht auch damit zusammen, dass sie chemisch reaktionsfähiger und auch leichter adsorbierbar sind. Dass Schwefelatome unter den erwähnten Umständen keine Reaktion hervorbringen können, steht nicht im Widerspruch mit unserer Deutung des Reaktionsmechanismus; es ist aber nicht ganz klar, inwieweit die Versuche von Harteck und Kopsch (loc. cit.) über die Reaktion zwischen O-Atome und Schwefelkohlenstoff hier einzuordnen sind. Es ist nämlich zunächst gar nicht sicher, dass die Reaktion, die sie beobachtet haben, von genau derselben Art ist wie die in unserem Falle.

Die Deutung, die wir vorgeschlagen haben, unterscheidet sich nur teilweise von jener, die Alyea vor kurzem gegeben hat (loc. cit.). Nach seiner Ansicht unterschreitet man die obere Druckgrenze, sobald der Schwefelkohlenstoff genügend desorbiert wird. Dies stimmt ja mit unserer Auffassung überein, da bei genügender Desorption, die Desaktivierung durch Schwefelkohlenstoff vermindert wird.

Eine Schwierigkeit, die wir bei dieser Deutung nicht übersehen können, besteht darin, dass die Reaktionsketten offenbar von der Wand ausgehen, während sie auch an der Wand beim Zusammenstoss mit Schwefelkohlenstoff sterben. Dabei ist aber zu bemerken, dass die Desaktivierung durch CS_2 in der Gegend der oberen Grenze im

Gasraum auch wesentlich ist. Ob die Wanddesaktivierung eine sekundäre Rolle spielt oder nicht, kann man nicht behaupten.

Anmerkung bei der Korrektur: Vor kurzem ist eine Arbeit von FOWLER und VAIDYA[1]) erschienen, in welcher diese Autoren die Flamme in der Verbrennung sowie auch die Luminescenz in der sogenannten „langsamen Verbrennung" spektroskopisch untersucht haben. Die Banden, die sie beobachtet haben, deuten darauf hin, dass S_2, SO und CS in dem Reaktionsmechanismus eine Rolle spielen, und die Zwischenstufen, welche FOWLER und VAIDYA für möglich halten, stehen mit der unserigen Deutung im Einklang.

In der allerletzten Zeit hat auch MARDLES[2]) neuere Beispiele der Autoxydationstheorie von der Verbrennung diskutiert.

Zusammenfassung.

Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff ist weiter untersucht worden. Es zeigt sich, dass der vor einiger Zeit entdeckte kritische Druckbereich der Explosion bei Änderung von verschiedenen Faktoren ebenfalls sich ändert. In dieser Hinsicht sind Änderungen der Gefässgrösse, des Mischungsverhältnisses der reagierenden Bestandteile sowie auch der Einfluss fremder Gase studiert worden. Äthylen und Brom hemmen die Reaktion. Einige photochemische Versuche werden beschrieben. Es wird ein Reaktionsmechanismus gegeben, in dem eine peroxydartige Verbindung gebildet wird, und in dem weiter die aktiven Zentren der Ketten entweder durch Zusammenstoss mit Schwefelkohlenstoff sterben, oder mit Sauerstoff sich weiter fortpflanzen. Die Wand dient als Kettenbrecher, da sie mit adsorbiertem Schwefelkohlenstoff bedeckt ist.

[1]) FOWLER und VAIDYA, Pr. Roy. Soc. (A) **132**, 310. 1931. [2]) MARDLES, Nature **128**, 116. 1931.

Oxford, 7. Juli 1931.

Über die Parawasserstoffumwandlung an Wolfram und Nickel.

Von

A. Farkas.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 9. 31.)

Es wird die katalytische Parawasserstoffumwandlung an Wolfram und Nickel untersucht. Sauerstoff wirkt auf beide stark vergiftend. Beim Nickel kann bei bestimmten Bedingungen eine Hydridbildung nachgewiesen werden. Sowohl die Sauerstoffvergiftung, wie auch die Hydridbildung rufen eine Veränderung des Akkomodationskoeffizienten von Wasserstoff an diesen Metallen hervor. Die Parawasserstoffkatalyse und die Akkomodationseffekte werden einheitlich gedeutet.

Im folgenden sollen Versuche beschrieben werden, welche die Para-Orthowasserstoffumwandlung an Wolfram- und Nickeldrähten zum Gegenstand haben. Die Ergebnisse dieser Versuche mit Wolfram und Nickel als Katalysator schliessen sich an Beobachtungen am Platin an[1]), die gezeigt haben, dass hier ein jeder Adsorptions- und Desorptionsprozess zur Gleichgewichtseinstellung bezüglich der Para-Orthowasserstoffkonzentration führt.

Wolfram und Nickel werden einzeln behandelt, und zwar werden zunächst die katalytischen Erscheinungen, dann die Akkomodationseffekte beschrieben.

I. Versuche mit Wolfram.

1. Katalyse.

a) Druck- und Temperaturabhängigkeit.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Untersuchung der Parawasserstoffumwandlung an Platin. [Einzelheiten bezüglich der Parawasserstoffdarstellung, Konzentrationsmessung und Versuchsausführung siehe bei Bonhoeffer und Harteck[2]) und Bonhoeffer und Farkas (loc. cit.).] Als Ausgangsgas wurde meist 47 %iger Parawasserstoff verwendet. Das Reaktionsgefäss war bei den ersten Versuchen ein zylindrisches Gefäss von 22 cm Länge und 8 cm

[1]) K. F. Bonhoeffer und A. Farkas, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 231. 1931.
[2]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929.

Durchmesser. Der 0·1 mm starke Wolframdraht[1]) war axial in dem Gefäss ausgespannt und an zwei eingeschmolzenen Platinhaltern befestigt. Mit diesem Gefäss liessen sich keine reproduzierbaren Resultate erzielen, jedoch wurde festgestellt, dass starkes Ausglühen des Drahtes auf etwa 2400° C aktivierend, ein geringer Sauerstoffzusatz aber vergiftend wirkt. Ferner zeigte sich ein erheblicher Unterschied zwischen der Wärmeabgabe eines im Wasserstoff erhitzten, katalytisch aktiven und eines inaktiven Drahtes; ich werde auf diese Erscheinung weiter unten bei der Beschreibung der Akkomodationseffekte näher eingehen.

Um die Gefässwände bequemer ausheizen zu können und insbesondere um eine Kühlung mit flüssiger Luft zu ermöglichen (und dadurch die Wandreaktion an eventuell verdampftem Wolfram von der Reaktion am Draht selbst zu trennen), wurde bei den weiteren Versuchen als Reaktionsgefäss ein zylindrisches Glasgefäss von 170 mm Länge und 60 mm Durchmesser gewählt. Der Wolframdraht war in diesem Gefäss V-förmig, ähnlich wie in Glühlampen angeordnet und hatte eine Länge von 20 cm. Die hiermit ausgeführten Versuche erwiesen sich bei Kühlung der Gefässwand mit flüssiger Luft als reproduzierbar.

Die Vorbehandlung des Drahtes zum Versuch geschah folgendermassen: Da gezogene Drähte beim Glühen ihren Widerstand verändern[2]), wurde der Draht zunächst im Vakuum etwa $^1/_2$ Stunde auf 2000° C erhitzt. Darauf wurde der Strom abgeschaltet und der kalte Draht einige Zeit mit Luft in Kontakt gelassen. Dann wurde das Reaktionsgefäss unter dauerndem Pumpen 1 Stunde lang auf 360° C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Gefässes wurde es in flüssige Luft getaucht und die Durchführung der Versuche begonnen.

Bei 50 mm Wasserstoffdruck zeigt sich von 0° bis 100° C innerhalb 10 bis 20 Minuten eine kaum nachweisbare Umwandlung. Bei 300° C setzt eine schnelle Reaktion ein. Wird nun die Temperatur erniedrigt, so bleibt der Draht noch bei Temperaturen aktiv, bei denen er vorher unwirksam war. In der Tabelle 1 ist der so erhaltene Reaktionsverlauf für 50 mm Druck und 0° bis 300° C zusammengestellt.

---

[1]) Die zu den Versuchen benötigten Wolframdrähte (gezogene Einkristalldrähte) wurden mir liebenswürdigerweise von der Firma Osram G. m. b. H., Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. [2]) F. Credner, Z. physikal. Ch. 82, 457. 1913.

Tabelle 1.

Temperatur in ° C	Reaktionszeit	Parawasserstoff-konzentration
0	0 Min.	47·0
0	1 „	42·6
0	1·5 „	40·8
0	2 „	38·8
0	3 „	36·0
0	4 „	33·3
0	5 „	31·7
0	6 „	30·0
0	8 „	28·5
100	0 „	47·0
100	1 „	33·8
100	1·5 „	30·5
100	2 „	28·3
200	0 „	47·0
200	1 „	29·8
200	2 „	25·1
300	0 Sek.	47·0
300	15 „	35·2
300	30 „	29·6
300	45 „	27·1
300	60 „	26·4

Die Resultate sind gut reproduzierbar, z. B. wurden bei 0° C und 50 mm Druck zwei Versuche im Abstand von 1 Stunde ausgeführt. Ihre Übereinstimmung ist aus der Tabelle 1 ersichtlich: Die Reaktionszeiten 1, 2, 4 und 6 Minuten beziehen sich auf den ersten, die Zeiten 1·5, 3, 5 und 8 Minuten auf den zweiten Versuch.

Der Zeitverlauf der Reaktion lässt sich durch die Gleichung

$$p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty)\, e^{-k\,t}$$

darstellen, dabei bedeuten p_t, p_0 und p_∞ die Parawasserstoffkonzentration zur Zeit t, $t=0$ und $t=\infty$. Wird daher $\log(p_t - p_\infty)$ gegen t aufgetragen so ergibt sich eine gerade Linie (siehe Fig. 1). Im folgenden wird zur Charakterisierung der relativen Reaktions-

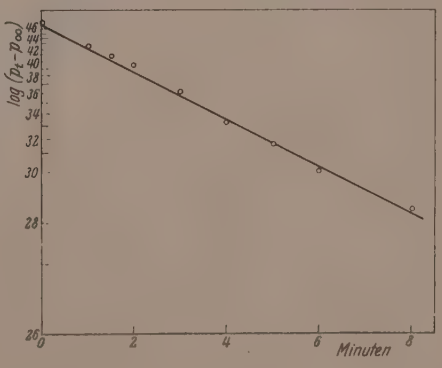


Fig. 1.

geschwindigkeit immer die Halbwertszeit angegeben, d. h. die Zeit, in der die Reaktion zur Hälfte vor sich gegangen ist, also die Parawasserstoffkonzentration von 47 auf 36 % gesunken ist. Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit (= Umsatz in Mol pro Sekunde) ist dem Verhältnis Druck/Halbwertszeit proportional.

Die Druckabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit wurde bei 0° C untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Temperatur 0° C.

Druck in mm *Hg*	Halbwertszeit in Sek.	Druck/Halbwertszeit = absolute Reaktionsgeschwindigkeit in willkürlichen Einheiten
50	180	0·28
100	270	0·37
200	420	0·48
400	510	0·78

Bei einer Steigerung des Druckes auf das 8fache erhöht sich die absolute Reaktionsgeschwindigkeit nur auf das 2·8fache.

Wird der Wolframdraht im Wasserstoff auf höhere Temperaturen, bis zu 1600° C, erhitzt, so tritt eine wesentlich stärkere Aktivierung nicht ein, wohl aber bei einigen Minuten langem Glühen im Vakuum bei 2400 ° C. Nach dieser Behandlung ist die katalytische Aktivität des Wolframdrahtes auf das 10- bis 20fache gestiegen. Die Halbwertszeit beträgt bei 0° C und 50 mm Druck 10 bis 15 Sekunden, und selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft ist noch eine deutliche Umwandlung zu beobachten. (Im letzteren Falle wird natürlich gewöhnlicher Wasserstoff in ein parawasserstoffreicheres Gemisch umgewandelt.) Im Laufe eines Tages tritt eine allmähliche Vergiftung des Drahtes ein, doch lässt sich der aktive Zustand stets durch Erhitzen im Vakuum wieder erhalten und die dazu gehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten

Tabelle 3.

Temperatur in ° C	Halbwertszeit in Sek.	
	I	II
0	8	17
— 25	15	24
— 50	24	48
— 75	59	85
— 100	340	480
— 110	920	—
— 185	etwa 15000	—

lassen sich innerhalb Schwankungen von etwa 100 % reproduzieren. In der Tabelle 3 ist die Halbwertszeit bei 50 mm Druck und verschiedenen Temperaturen zusammengestellt (I und II beziehen sich auf zwei Versuchsreihen).

Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit (H) wird angenähert durch die Arrheniussche Formel

$$\log H = \frac{Q}{RT} + B$$

wiedergegeben (siehe Fig. 2), dabei bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, B eine Konstante, Q hat den Wert von 3800 cal.

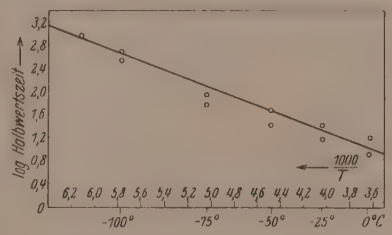


Fig. 2.

Die Druckabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit am hochaktiven Wolframdraht wurde bei 0°, −100° und −110° C untersucht. (Bei der letzten Temperatur ist die Gleichgewichtskonzentration 28 % Parawasserstoff, was bei der Bestimmung der Halbwertszeit berücksichtigt wurde.) Die erhaltenen Resultate zeigt die Tabelle 4.

Tabelle 4.

Temperatur in ° C	Druck in mm	Halbwertszeit in Sek.	Druck/Halbwertszeit = absolute Reaktionsgeschwindigkeit in willkürlichen Einheiten
— 110	25	510	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$
— 110	50	920	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$
— 110	100	1630	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$
— 110	200	2700	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$
— 100	25	150	$16{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$
— 100	50	240	$20{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
— 100	100	510	$19{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$
— 100	200	720	$27{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
— 100	400	1110	$36{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$
0	50	17	$294 \cdot 10^{-2}$
0	100	25	$400 \cdot 10^{-2}$
0	200	30	$666 \cdot 10^{-2}$
0	400	50	$800 \cdot 10^{-2}$

Man erkennt, dass die absolute Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck sich wenig ändert. Bei der 8fachen Druckerhöhung steigt sie bei —110°, —100° und 0° C auf das 1·5-, 1·7- bzw. auf das 2·7fache.

Beim Erhitzen des Drahtes auf 2800° C verdampfen schon merkliche Mengen Wolfram[1]) und schlagen sich auf der inneren Gefässwand nieder. Der so entstandene, noch unsichtbare Metallbelag ist ein guter Katalysator; die Gleichgewichtseinstellung bezüglich der Ortho-Parawasserstoffkonzentration ist bei —185° C und 50 mm Druck innerhalb 20 Minuten praktisch vollendet.

b) Vergiftung.

Wie schon erwähnt, tritt innerhalb eines Tages eine allmähliche Vergiftung des Drahtes ein. Diese wird durch Spuren von Sauerstoff verursacht, der durch Gasabgabe der Gefässwände in das Reaktionsgefäss gelangt. Dass die so freiwerdenden Gasreste für die Vergiftung eine entscheidende Rolle spielen, geht aus der Tatsache hervor, dass bei Kühlung des Reaktionsgefässes mit flüssiger Luft der Draht leicht durch kurzes Erhitzen auf 2400° C aktiviert werden kann, während dies bei Kühlung mit Aceton-Kohlensäure nicht mehr gelingt. Offenbar ist die Gasabgabe schon bei —80° so stark, dass der Draht dauernd vergiftet wird.

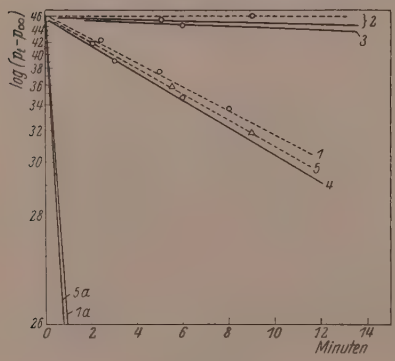


Fig. 3.

Absichtlich zugesetzter Sauerstoff wirkt schon in ganz geringen Mengen stark vergiftend. Das anfangs erwähnte schrittweise Aktivieren lässt sich auch am vergifteten Draht reproduzieren, wie dies aus der graphischen Darstellung (Fig. 3) einiger bei 50 mm Druck ausgeführten Messungen hervorgeht. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf Versuche bei —100°, die ausgezogenen auf solche bei 0°. Die Numerierung der Versuchsgeraden gibt die Reihenfolge der Vorbehandlung an: 1. 2 Minuten im Vakuum bei 2400° C ausgeglüht. 2. 100 cm^3 Sauerstoffzusatz von 0·01 mm Druck bei kaltem Draht. 3. 2 Minuten im Vakuum erhitzt auf 360° C. 4. 2 Minuten auf 360° C

[1]) H. A. Jones und J. Langmuir, Gen. Electric. Rev. **30**, 312. 1927.

erhitzt in 40 mm Wasserstoff. 5. 2 Minuten im Vakuum ausgeglüht bei 2400° C. (Die Linien 1a und 5a sind nicht direkt bestimmt, sondern aus den Linien 1 und 5 unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion, siehe S. 374, berechnet.) Hiernach wird ein Teil des den Wolfram vergiftenden Sauerstoffs durch Reduktion mit Wasserstoff, der andere nur durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Vakuum von der Drahtoberfläche entfernt.

2. Akkomodationseffekte.

Wie bei Platin[1]), so wurden auch bei Wolfram Unterschiede in der Wärmeabgabe eines im Vakuum erhitzten katalytisch aktiven und inaktiven Drahtes beobachtet. Die im erwähnten (S. 371) grösseren Zylinder ausgeführten Messungen sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Das Reaktionsgefäss befand sich in einem Wasserbad von 14° C. Es ist bemerkenswert, dass die Wärmeabgabe des inaktiven Drahtes bei tiefen Temperaturen bis zu 15% grösser, bei hohen Temperaturen jedoch um etwa 30% kleiner ist als die des aktiven.

Im kleineren Gefäss bei Kühlung mit flüssiger Luft wurden keine systematischen Messungen vorgenommen. Es zeigte sich aber, ein deutlicher, ausserhalb der Fehlergrenze liegender Effekt (siehe Tabelle 5, in welcher der Effekt bei tiefen Temperaturen dargestellt ist).

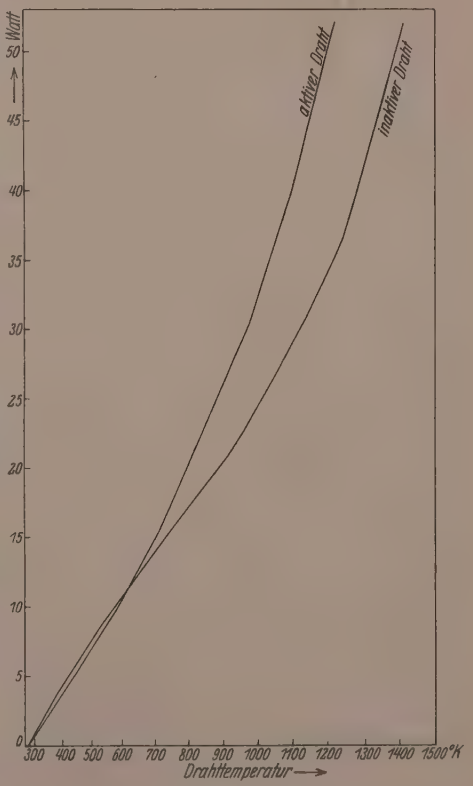


Fig. 4.

[1]) K. F. Bonhoeffer und A. Farkas, loc. cit.

Tabelle 5. Druck 50 mm. Temperatur der Gefässwand —184° C.

Draht-Temperatur in ° C	Wärmeabgabe in Watt		Differenz in Proz.
	Der Draht ist		
	aktiv	inaktiv	
0	4·98	5·32	6·8
— 85	2·38	2·58	8·4
— 100	1·90	1·99	5·3

3. Deutung der Versuchsergebnisse.

Die Deutung der erhaltenen Resultate gelingt zwanglos mit dem am Platin angenommenen Reaktionsmechanismus. Der Wasserstoff wird atomar am Wolfram adsorbiert, so dass zwischen Ortho- und Parawasserstoff in der adsorbierten Phase nicht mehr unterschieden werden kann. Die gemessene absolute Reaktionsgeschwindigkeit ist die Desorptionsgeschwindigkeit des adsorbierten Wasserstoffs. Nach den vorliegenden Versuchen ist die Druckabhängigkeit der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit gering und nimmt mit sinkender Temperatur ab. Hieraus kann man schliessen, dass die Wolframoberfläche selbst bei 0° C und 50 mm Druck mit Wasserstoff weitgehend bedeckt ist. Die Vergiftung des Drahtes beruht darauf, dass das sauerstoffbedeckte Wolfram den Wasserstoff nicht mehr zu dissoziieren vermag. Dies geht auch aus der Beobachtung Langmuirs[1]) hervor, dass an sauerstoffvergiftetem Wolfram thermisch kein atomarer Wasserstoff erzeugt werden kann. Die Aktivierung besteht in der Entfernung der Sauerstoffhaut. Da diese aber in zwei getrennten Stufen (siehe S. 372 und 374) sich geht (1. durch Behandlung mit Wasserstoff, 2. durch Glühen im Vakuum auf hohe Temperatur), so kann man folgern, dass der Sauerstoff in zwei verschiedenen Formen an Wolfram gebunden ist. Der eine Sauerstoff-Wolframkomplex ist durch Wasserstoff schon bei niedriger Temperatur (300° C) reduzierbar, die zweite Form ist dagegen nur durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Vakuum zu zerstören.

Es sei ausdrücklich betont, dass nach den angeführten Befunden eine reine Wolframoberfläche ein ausgezeichneter Katalysator für die Parawasserstoffumwandlung und daher wohl auch für alle Wasserstoffkatalysen ist. Wird das Wolfram inaktiv gefunden, so beruht dies lediglich auf einer Sauerstoffvergiftung der Oberfläche. Eben in

[1]) J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. 34, 1310. 1913.

dieser Sauerstoffvergiftung unterscheidet sich die Parawasserstoffkatalyse an Wolfram von der an Platin, bei Platin wirkt Sauerstoff aktivierend.

Zur Deutung der Akkomodationseffekte ist folgendes zu sagen: Der Wärmeaustausch an der Grenzfläche fest | gasförmig erfolgt im allgemeinen teils durch Reflexions-, teils durch Adsorptions- und Wiederverdampfungsprozesse. Die Langsamkeit der Parawasserstoffumwandlung bei tiefen Temperaturen zeigt, dass hier der Wärmeaustausch fast ausschliesslich durch Reflexionsprozesse besorgt wird. Nach den Betrachtungen von Baule[1]) ist der Wärmeaustausch durch Reflexion um so besser, eine je kleinere Massendifferenz zwischen Gas- und Wandmolekülen besteht. Also ist für die Wärmeübertragung die sauerstoffbedeckte Oberfläche günstiger als die reine Metallfläche. Dies wird auch bei tiefen Temperaturen tatsächlich beobachtet. Bei höheren Temperaturen, wenn die Zahl der sekundlich adsorbierten und desorbierten Moleküle mit der Zahl der auftreffenden vergleichbar wird, liefern auch diese einen Beitrag zum Wärmeaustausch. Beim aktiven Draht ist entsprechend der grossen Reaktionsgeschwindigkeit die Zahl der Desorptionsprozesse gross, und dadurch erklärt sich die höhere Wärmeabgabe am aktiven gegenüber derjenigen am inaktiven Draht.

II. Versuche mit Nickel.

1. Katalyse.

a) Druck- und Temperaturabhängigkeit.

Die Versuche mit Nickel als Katalysator wurden mit derselben Versuchsanordnung, dem gleichen gekühlten Reaktionsgefäss und nach derselben Versuchsmethode, wie die Messungen an Wolfram ausgeführt.

Die Vorbehandlung des Nickeldrahtes erfolgte in der Weise, dass der frische Draht bei 900° bis 1000° C bis zur Erlangung eines konstanten Widerstands ausgeglüht wurde. Dabei verdampften schon Spuren von Nickel und bildeten an der inneren Gefässwand einen gut katalysierenden Belag wie beim Wolfram (siehe S. 376). Um die Wandreaktion auszuschalten, wurde nun Sauerstoff zugesetzt und dadurch die Wand und gleichzeitig auch der Draht vergiftet. Der Draht konnte dann durch Erhitzen auf 150° im Wasserstoff reduziert und wieder wirksam gemacht werden. Danach wurde mit den Versuchen begonnen (Näheres bezüglich Oxydation und Reduktion siehe weiter unten).

[1]) B. Baule, Ann. Physik **44**, 145. 1914.

Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei 25 mm *Hg* Druck untersucht, Tabelle 6 enthält die Resultate.

Tabelle 6.

Temperatur in ° C	Halbwertszeit in Sek.	Temperatur in ° C	Halbwertszeit in Sek.
50	1030	100	92
55	900	150	51
60	510	200	31
65	150	250	21
70	77	300	15
75	108	350	13
80	115		

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Halbwertszeit zunächst mit steigender Temperatur stark abnimmt, von 70° an aber weniger temperaturabhängig wird. Stellt man die Temperaturabhängigkeit der

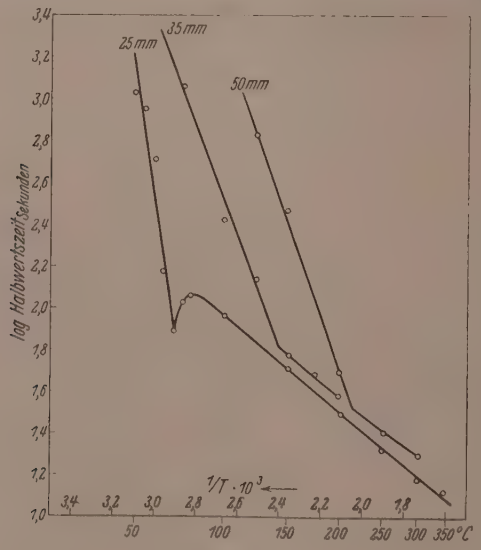


Fig. 5.

Halbwertszeit in Form einer Arrheniusschen Gleichung dar, so lässt die graphische Aufzeichnung dieser Funktion (siehe Fig. 5) einen deutlichen Knick erkennen. Bei wachsendem Druck verschiebt sich dieser Knickpunkt zu höheren Temperaturwerten.

Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht, die Tabelle 7 und Fig. 6 zeigen die erhaltenen Resultate.

Tabelle 7. Temperatur 150° C.

Druck in mm *Hg*	Halbwertszeit in Sek.	Druck/Halbwertszeit = absolute Reaktionsgeschwindigkeit in willkürlichen Einheiten
10	35	0·29
15	35	0·43
20	40	0·50
25	46	0·55
30	42	0·71
35	74	0·47
40	106	0·38
45	240	0·19
50	375	0·13
60	432	0·14
80	720	0·11
100	780	0·12
150	787	0·19
200	690	0·29

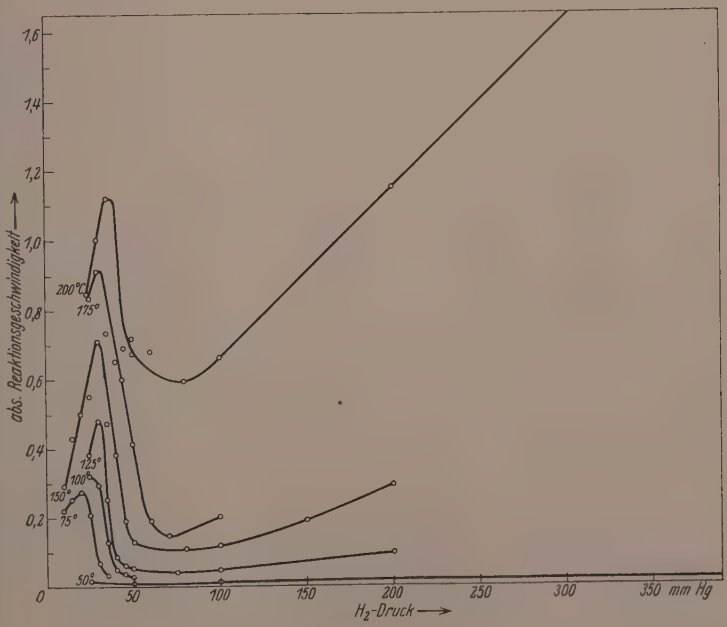


Fig. 6.

Demnach kann man im Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskurve drei Gebiete unterscheiden: Im ersten steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Druck an, im zweiten fällt sie plötzlich ab und im dritten steigt sie bei Druckerhöhung wieder an. Der Anstieg ist im Gebiet 1 und 3 zunächst dem Druck proportional; bei höheren Drucken und niedrigen Temperaturen wird er im Gebiet 3 flacher.

b) Vergiftung.

Wie auf Wolfram, so wirkt der Sauerstoff auch auf Nickel vergiftend. Die Vergiftung, die offenbar auf einer Oxydation beruht, findet schon bei der Temperatur der flüssigen Luft statt[1]). Ein wesentlicher Unterschied gegenüber Wolfram besteht darin, dass die Sauerstoffhaut vom Nickel durch Erhitzen in Wasserstoff leicht entfernt werden kann. Dabei hat es sich gezeigt, dass die Reduktion nicht allmählich vor sich geht, sondern nach einer kürzeren oder längeren Induktionsperiode verhältnismässig rasch erfolgt. Als Beispiel einer Vergiftung und nachträglicher Reduktion sei hier folgender Versuch angeführt:

Reiner Draht, 75° C, 25 mm Druck. Nach 2 Minuten Reaktionszeit: Parawasserstoffkonzentration 33·5%.

Sauerstoffzusatz, bei 75° C und 25 mm Druck nach 5 Minuten Parawasserstoffkonzentration 46%.

Je 2 Minuten auf 80°, 85°, 90°, 95° 100°, 105° und 110° C erhitzt, keine Reduktion. Bei 120° C 2 Minuten lang keine Veränderung, dann plötzliche Reduktion innerhalb einiger Sekunden.

Diese Induktionszeit ist ganz unregelmässig, wird jedoch bei höheren Temperaturen kleiner, bei 110° bis 120° C ist sie von der Grössenordnung 1 Minute.

Diese Reduktionserscheinung kann in folgender Weise gedeutet werden: Der Wasserstoff hat am oxydierten Nickeldraht einen grösseren Akkomodationskoeffizienten[1]) als am blanken Draht. Die Ursache hierfür ist dieselbe wie bei Wolfram (siehe S. 379). Der mit einer zusammenhängenden Oxydhaut überzogene Nickeldraht zeigt im Wasserstoff eine verhältnismässig gute Wärmeabgabe. Die Reduktion dieser Oxydhaut geht bei einer Temperatur von 100° noch sehr langsam vor sich. Entsteht aber durch Reduktion in der Oxydhaut ein Riss, so wird hier die Nickeloberfläche freigelegt, und es tritt an

[1]) D. R. Hughes und R. C. Bevan, Pr. Roy. Soc. (A) **117**, 101. 1928.

dieser Stelle infolge des kleineren Akkomodationskoeffizienten des Wasserstoffs am blanken Nickel eine lokale Überhitzung auf. Durch diese Temperatursteigerung wird die Reduktion stark beschleunigt und von dem zufällig entstandenen Riss aus wird die ganze Oxydoberfläche abgelöst.

2. Akkomodationseffekte.

Ausser den Unstetigkeiten in der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Parawasserstoffumwandlung zeigt auch die Wärmeabgabe des Nickeldrahtes im Wasserstoff eine Anomalie. Die diesbezüglichen Versuche wurden im Reaktionsgefäss bei Kühlung mit flüssiger Luft ausgeführt, indem der Draht in Wasserstoff von verschiedenem Druck auf eine bestimmte Temperatur gebracht und der Energieverbrauch gemessen wurde. Die Resultate der bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ausgeführten Versuche sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Drahttemperatur, auf der Ordinatenachse der Energieverbrauch in Watt aufgetragen. Bei einer bestimmten Temperatur zeigt der Wattverbrauch einen Sprung. Um z. B. den Draht in 10 mm Wasserstoff auf einer Temperatur von 0° C zu halten, braucht man 2·52 Watt, um ihn auf +10° C zu erhitzen, werden nur 2·38 Watt, also 0·14 Watt weniger benötigt.

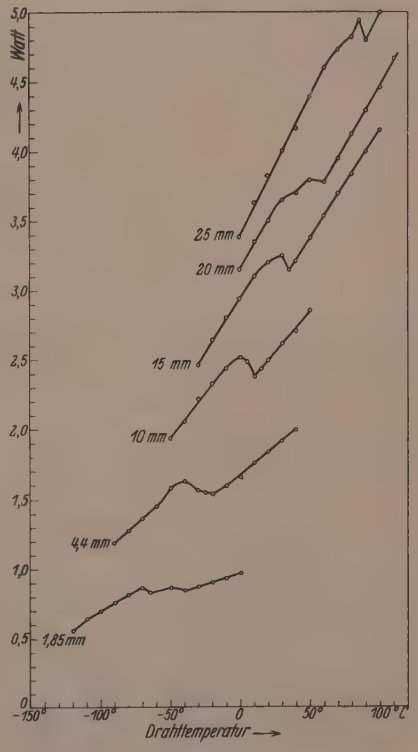


Fig. 7.

Der Knickpunkt im Wattverbrauch verschiebt sich mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen, oberhalb 25 mm Druck wird er undeutlicher. Unterhalb 2 mm Druck erstreckt sich der Knick über ein weiteres Temperaturgebiet, wahrscheinlich deswegen, weil der dünne Draht infolge der starken Wärmeableitung an den

Enden und der schwächeren Wärmeleitfähigkeit des verdünnten Wasserstoffs keine gleichmässige Temperatur besitzt (Näheres siehe Diskussion).

3. Die Reproduzierbarkeit der Resultate.

Auf einem und demselben Draht liessen sich sämtliche Resultate bezüglich der Katalyse, wie auch der Wärmeabgabe sehr gut reproduzieren. Selbst durch eine Oxydation und nachträgliche Reduktion ändert sich kaum die katalytische Wirksamkeit und die Wärmeübertragung. An einem zweiten Draht liessen sich sowohl die Knickpunkte in der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, wie auch in der Wärmeabgabe annähernd bei denselben Temperaturen wiederfinden (siehe Fig. 8. Erklärung weiter unten). Allerdings war die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht so ausgeprägt wie beim ersten Draht, doch zeigte sich auch hier qualitativ derselbe Verlauf, insbesondere konnte die starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Druckzunahme nachgewiesen werden.

4. Deutung der Versuchsergebnisse.

Zur Deutung der Resultate bezüglich der Parawasserstoffkatalyse wird der bei den Versuchen an Platin und Wolfram angenommene Mechanismus herangezogen. Die Unstetigkeitsstelle in der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und in der Wärmeabgabe zeigt, dass bei bestimmten Wasserstoffdrucken und Temperaturen aus dem Wasserstoff und dem Nickel eine feste Oberflächenverbindung, ein Nickelhydrid, entsteht[1]). Die Hydridbildung und -zersetzung am Draht geht im Temperaturintervall von $-50°$ bis $+100°$ C in 15 bis 30 Sekunden vor sich. Das Existenzgebiet dieses Nickelhydrids ist durch die in Fig. 8 wiedergegebene Zersetzungsdruckkurve begrenzt. Diese erhält man aus den jeweiligen Druck- und Temperaturkoordinaten der Knickpunkte (dabei ist, wie üblich, der Logarithmus der H_2-Drucke gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen). Die aus katalytischen Versuchen und aus Messungen der Wärmeabgabe erhaltenen Knickpunkte liegen ebenso wie auch die an verschiedenen Drähten bestimmten auf der gleichen Kurve. Im Gebiet links von dieser Kurve besteht die Oberfläche des Drahtes aus

[1]) Aus der Druckunabhängigkeit der H_2-Sorption von Nickel bei 19° C wurde schon von N. Nikitin (Z. anorg. Ch. **154**, 130. 1926), ferner aus der Konstanz der H_2-Aufnahme eines Nickelkolloids von W. Schenk und D. Weichselfelder (Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2230. 1926) die Existenz von Nickelhydrid angenommen.

Nickelhydrid, rechts besteht sie aus „blankem" Nickel. Es sei gleich hier erwähnt, dass dieses Hydrid nicht mit dem von Davisson und Germer[1]) und Rupp[2]) durch Elektroneninterferenz nachgewiesenen Hydrid zu identifizieren ist. Dieses ist noch bei 0·001 mm H_2-Druck und Zimmertemperatur beständig und enthält den Wasserstoff im doppelten Gitterabstand in das Nickelgitter eingelagert. Demnach kommt ihm etwa die Formel Ni_8H zu. Das der Zersetzungsdruckkurve (Fig. 8) zugeordnete Hydrid ist bei Zimmertemperatur nur oberhalb 10 mm Wasserstoffdruck beständig und enthält vermutlich mehr Wasserstoff.

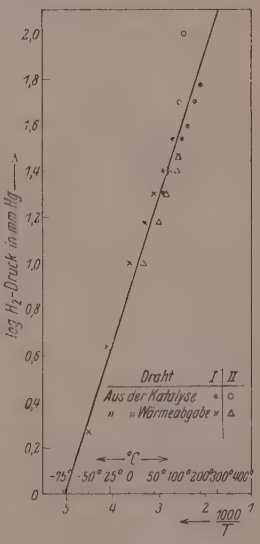


Fig. 8.

Unter Berücksichtigung der Hydridbildung können wir die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Fig. 6) folgendermassen deuten: Bei kleinen Drucken adsorbiert zunächst die blanke Nickeloberfläche (es ist wahrscheinlich, dass sich schon bei sehr kleinen Drucken das Hydrid Ni_8H ausbildet und dann die Rolle des „blanken" Nickels übernimmt). Mit steigendem Druck nimmt die Adsorption zu, folglich steigt auch die pro Sekunde desorbierte Menge, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe S. 382, Gebiet 1). Bei einem bestimmten Druck wird der Sättigungsdruck des Oberflächenhydrids erreicht und es bildet sich nun so lange das Nickelhydrid, bis die ganze Drahtoberfläche überzogen ist. Die hierbei verbrauchte Wasserstoffmenge ist wegen der Kleinheit der Oberfläche sehr gering. Die Katalyse nimmt an dieser Stelle stark ab (Gebiet 2), weil die „blanke" Nickeloberfläche nicht mehr zugänglich ist und die Reaktion an ihr nicht mehr erfolgen kann. Bei weiterer Drucksteigerung beginnt auch die Nickelhydridoberfläche zu adsorbieren, die Umwandlung findet nun im Hydrid statt. Die Zunahme der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Druck im Gebiet 3 zeigt, dass immer wachsende Mengen adsorbiert werden, und dass bei den vorliegenden Versuchsbedingungen das Sättigungsgebiet des Nickelhydrids für die Wasser-

[1]) L. H. Germer, Z. Physik 54, 408. 1929. [2]) E. Rupp, Z. Elektrochem. 35, 537. 1929.

stoffadsorption im allgemeinen nicht erreicht wird. Nur bei den niedrigsten Temperaturen und hohen Drucken ist dies der Fall.

Die sprunghafte Änderung in der Wärmeabgabe des Drahtes lässt sich ohne weiteres durch die Bildung und Zersetzung des Nickelhydrids erklären. Bei tieferen Temperaturen besteht die Drahtoberfläche aus Nickelhydrid, der Wärmeaustausch zwischen Gas und Draht erfolgt dann durch Reflexion der auftreffenden H_2-Moleküle an diesem Hydrid. Bei höheren Temperaturen zersetzt es sich und die Reflexion findet an der Nickeloberfläche selbst statt. Nach ähnlichen Betrachtungen wie im Falle Wolfram-„Oxyd" (siehe S. 379) muss der Wärmeaustausch am Hydrid vollständiger sein als am Nickel.

Die Bildung und Zersetzung des Nickelhydrids sowie der Akkomodationskoeffizient von Wasserstoff am Nickelhydrid soll noch näher untersucht werden.

Nach den vorliegenden Befunden ist zu vermuten, dass die meisten Hydrierungsreaktionen, die bei höheren Wasserstoffdrucken und in Gegenwart von Nickel verlaufen, durch das Nickelhydrid katalysiert werden.

III. Zusammenfassung.

1. Die Ortho-Parawasserstoffumwandlung erfolgt sowohl an Wolfram wie auch an Nickel nach demselben Mechanismus, wie an Platin. Der Wasserstoff wird an diesen Metallen atomar adsorbiert und bei der Desorption in der Zusammensetzung abgegeben, die dem Gleichgewicht bei der jeweiligen Temperatur des Metalls entspricht.

2. Von Platin unterscheidet sich Wolfram und Nickel darin, dass bei den letztgenannten Metallen der Sauerstoff vergiftend wirkt.

3. Bei Nickel tritt bei bestimmten Bedingungen Bildung eines Oberflächenhydrids auf, dessen Wasserstoffzersetzungsdrucke bestimmt werden.

4. Durch die Vergiftung des Wolframs und des Nickels sowie durch die Nickelhydridbildung werden gewisse Akkomodationseffekte hervorgerufen, die durch den angenommenen Reaktionsmechanismus einheitlich erklärt werden können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Über Additionsverbindungen der Cellulose mit Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethylendiamin.

(Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. XI[1]).)

Von

C. Trogus und K. Hess.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 8. 31.)

Es wird auf röntgenographischem Wege der Nachweis geführt, dass Cellulose mit Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethylendiamin zu Verbindungen zusammentreten kann. Dabei wird eine einfache Beziehung zwischen den Dimensionen der in das Cellulosegitter eingetretenen Basenmoleküle und den Äquatorialinterferenzen festgestellt.

Bei Versuchen zur Aufklärung der Vorgänge bei der Einwirkung von wässerigen Kupferäthylendiaminlösungen auf Cellulosefasern wurde beobachtet, dass hochkonzentrierte, wässerige Äthylendiaminlösungen das Gitter der Cellulose vollkommen verändern, ohne dass dabei die typischen Kennzeichen der Faserquellung (plastisch-elastischer Zustand, Faserkontraktion, Quellungsfiguren, Desorientierung der Micellarreihen) beobachtet werden. Weiterhin ergab sich, dass ähnliche Erscheinungen bei der Einwirkung von anderen Diaminen, z. B. bei der Einwirkung von Hydrazin und Tetramethylendiamin auftreten.

Die Gitteränderung ist an eine untere Grenzkonzentration gebunden, die z. B. bei Hydrazin zwischen 38 und 42 Gewichtsproz. Hydrazin liegt; ähnliche Werte gelten für Äthylendiamin. Unterhalb dieser Grenzkonzentration wird das Gitter der Cellulose (natürliche Cellulose und Hydratcellulose) nicht verändert. In Fig. 1, 3 und 5 sind die Faseraufnahmen der natürlichen Cellulose (Ramie) nach Durchtränkung mit 64 gewichtsproz. Hydrazin, 77·5 gewichtsproz. Äthylendiamin und reinem Tetramethylendiamin wiedergegeben (in allen Fällen $^{18}/_{20}°$ C), in Fig. 2, 4 und 6 die entsprechenden Faseraufnahmen bei Verwendung von Hydratcellulose unter denselben Bedingungen.

[1]) X. Mitteilung: Vgl. Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 385. 1931.

Fig. 1[1]). Röntgenfaserdiagramm von Hydrazincellulose I (aus natürlicher Ramie).

Fig. 2. Röntgenfaserdiagramm von Hydrazincellulose II (aus mercerisierter Ramie).

[1]) Der Plattenabstand in Fig. 1 bis 6 beträgt 49 mm.

Fig. 3. Röntgenfaserdiagramm von Äthylendiamincellulose I (aus natürlicher Ramie).

Fig. 4. Röntgenfaserdiagramm von Äthylendiamincellulose II (aus mercerisierter Ramie).

Fig. 5. Röntgenfaserdiagramm von Tetramethylendiamincellulose I (aus natürlicher Ramie).

Fig. 6. Röntgenfaserdiagramm von Tetramethylendiamincellulose II (aus mercerisierter Ramie).

Tabelle 1. Äquatorinterferenzen der Diamincellulosen.

Verbindung	A_0 d in Å	Intensität	A_1 d in Å	Intensität	A_2 d in Å	Intensität	A_3 d in Å	Intensität
Natürliche Cellulose	6·14	m.st.	5·45	m.st.	4·01	s.st.	—	—
Hydratcellulose	7·42	st.	4·59	s.st.	4·23	s.st.	—	—
Hydrazincellulose I (aus natürlicher Cellulose). . . .	9·76	s.st.	4·77	s.st.	4·28	s.st.	3·86	sch.
Hydrazincellulose II (aus Hydratcellulose)	10·30	s.st.	4·68	s.st.	4·25	s.st.	3·42	sch.
Äthylendiamincellulose I (aus natürlicher Cellulose)	11·86	st.	5·81	sch.	4·94 [1]	st.	4·47	st.
Äthylendiamincellulose II (aus Hydratcellulose) . .	12·23	st.	4·76	m.st.	4·38	st.	—	—
Tetramethylendiamincellulose I (aus natürlicher Cellulose)	14·15	s.st.	7·03	sch.	4·76	s.st.	4·42	st.
Tetramethylendiamincellulose II (aus Hydratcellulose).	14·65	s.st.	7·25	sch.	4·56 [2]	s.st.	—	—

Verbindung	A_4 d in Å	Intensität	A_5 d in Å	Intensität
Hydrazincellulose I (aus natürlicher Cellulose.	3·40	s.sch.	—	—
Tetramethylendiamincellulose I (aus natürlicher Cellulose)	4·19	sch.	3·76	s.sch.

Tabelle 2. Bestimmung der Faserperiode bei Diamincellulosen (vorläufig).

Substanz	Bezeichnung der Interferenz	Intensität	d in Å	Schichtlinienprodukt	Faserperiode	Bemerkungen
Hydrazincellulose I	II_0	st.	5·21	0·2957	10·42	diatrop
	II_1	sch.	4·36	0·2974	10·36	
	II_2	m.st.	3·44	0·2935	10·50	
	III_0	st.	3·43	0·4495	10·29	diatrop
	III_1	st.	3·29	0·4461	10·38	
	III_2	sch.	2·56	0·4434	10·42	
Hydrazincellulose	I_0	s.sch.	10·25	0·1502	10·25	diatrop (schwer vermessbar)
	I_1	sch.	4·15	0·1484	10·37	
	II_0	st.	5·21	0·2956	10·42	diatrop
	II_1	st.	4·56	0·2848	10·45	
	III_0	st.[1]	3·43	0·4485	10·29	pseudodiatrop?

[1]) Schwer zu trennen. [2]) Möglicherweise Doppelinterferenz.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Substanz	Bezeichnung der Interferenz	Intensität	d in Å	Schichtlinienprodukt	Faserperiode	Bemerkungen
Äthylendiamincellulose I	II_0	st.	5·28	0·2919	10·56	diatrop
	II_1	st.	4·85	0·2948	10·44	
	II_2	m.st.	3·92	0·2924	10·52	
	II_3	sch.	3·55	0·2906	10·60	
	III_0	st.	3·42	0·4492	10·26	pseudodiatrop
	IV_0	sch.	2·62	0·5839	10·48	pseudodiatrop
Äthylendiamincellulose II	II_0	st.	5·26	0·2923	10·52	diatrop
	II_1	st.	4·85	0·2941	10·48	
	III_0	m.st.	3·45	0·4455	10·35	diatrop?
	III_1	sch.	3·26	0·4423	10·42	
Tetramethylendiamincellulose I	II_0	st.	5·24	0·2939	10·48	diatrop
	II_1	m.st.	4·66	0·3002	10·28	
	II_2	sch.	3·84	0·2927	10·52	
	II_3	s.sch.	3·49	0·2956	10·41	
	III_0	st.	3·49	0·4418	10·47	diatrop
	III_1	m.st.	3·29	0·4469	10·33	
Tetramethylendiamincellulose II	II_0	sch.	5·21	0·2956	10·42	diatrop
	II_1	st.	4·55	0·3010	10·27	
	III_0	sch.	3·43	0·4491	10·29	diatrop

In Tabelle 1 und 2 sind die Ergebnisse der Vermessung der Diagramme zusammengestellt. Es geht daraus hervor, dass die Faserperiode aus allen sechs Diagrammen zu etwa 10·3 Å berechnet werden kann. Doch sind Anzeichen dafür vorhanden, dass dieser Wert nur einen Minimalwert darstellt. Möglicherweise ist die Faserperiode drei- bis viermal so gross.

In Fig. 7 sind in der Verschiebekamera die ausgeblendeten Äquatoren der Diagramme im Vergleich mit natürlicher Ramie und mercerisierter Ramie unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen. Aus diesem Vergleich ergibt sich besonders eindrucksvoll, dass die intensive Interferenz A_0 mit steigender Molekülgrösse des Diamins nach dem Durchstosspunkt zu verschoben wird. Nach Tabelle 1 ist die Verschiebung[1]) annähernd konstant (2·0 ± 0·2 bis 2·4 ± 0·2 Å). Die

[1]) Berechnet man aus Flüssigkeitsaufnahmen von 64%igem Hydrazin, 78%igem Äthylendiamin und Tetramethylendiamin in üblicher Weise mit Hilfe der Keesomschen Formel die mittleren Molekülabstände (Stewart, Keesom, Katz), so

Grösse der Verschiebung stimmt gut mit der Grösse von zwei Methylengruppen ($-CH_2-CH_2-$) überein (etwa 2 Å), um die sich die Basen voneinander unterscheiden. Es kann daraus der Schluss gezogen werden, dass die Substitutionsrichtung im Cellulosekristallit quer zur Faserachse liegt, und dass die Basen jeweils nur mit einer NH_2-Gruppe an einer und derselben C_6-Gruppe angreifen.

Die Gitteränderung der Cellulose durch Diamine ist als Ausdruck für die Bildung einer Verbindung zwischen Diamin und Cellulose aufzufassen. Da eine zur Kondensation mit den Diaminen befähigte

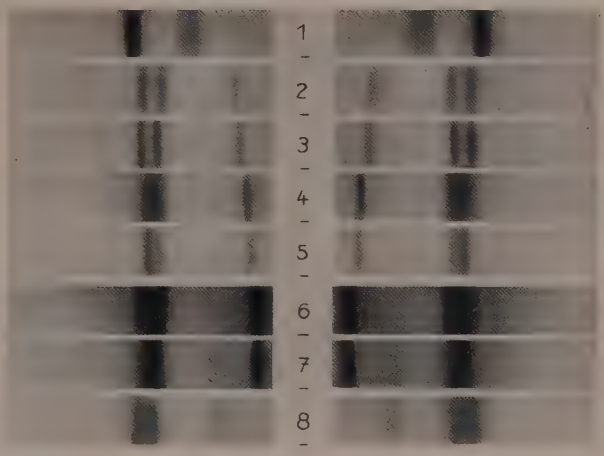


Fig. 7. Vergleich der Äquatorialinterferenzen der Diamincellulosen (Verschiebekamera, Plattenabstand 62·5 mm). 1. Natürliche Ramie. 2. Hydrazincellulose I. 3. Hydrazincellulose II. 4. Äthylendiamincellulose I. 5. Äthylendiamincellulose II. 6. Tetramethylendiamincellulose I. 7. Tetramethylendiamincellulose II. 8. Hydratcellulose.

Gruppe (z. B. *CO*-Gruppe) in der Cellulose kaum in Frage kommen dürfte, liegt die Annahme nahe, dass es sich in diesen Verbindungen um Molekülverbindungen eines bisher unbekannten Typus handelt.

Versuche zur Ermittlung eines Äquivalenzverhältnisses zwischen Cellulose und Diamin führten noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

ergibt sich, dass die Zunahme dieser Werte [Hydrazin (4·2 Å) Äthylendiamin (5·3 Å) Tetramethylendiamin (5·5 Å)] in keiner Beziehung zu dieser Gitterver-grösserung stehen.

Tabelle 3. Bestimmung der Äquivalenz von Cellulose: Hydrazin in Hydrazincellulose in Abhängigkeit von der Konzentration.

Vers. Nr.	% N_2H_4	Mole C_6	Mole N_2H_4	N_2H_4/C_6	Bemerkungen
1	50·62	2·78	3·04	1·09	natürliche Cellulose, Trockenversuch
2	64·08	3·04	2·28	0·75	
3	50·93	3·09	2·73	0·885	
4	63·52	2·40	3·20	1·334	
5	64·08	2·98	4·31	1·45	natürliche Cellulose
6	64·08	3·09	3·70	1·20	
7	64·08	2·875	5·78	2·01	Hydratcellulose
8	64·08	3·09	2·59	0·839	
9	63·52	3·75	5·25	1·40	natürliche Cellulose
10	50·62	3·24	0·86	0·265	
11	41·51	2·94	2·45	0·835	
12	64·08	2·994	3·25	1·07	
13	38·0	3·061	1·064	0·348	
14	45·2	3·01	2·34	0·777	
15	51·2	3·01	1·71	0·567	
16	38·37	2·30	0·965	0·420	
17	64·08	2·88	2·87	0·997	

In Tabelle 3 sind die gefundenen Werte für die Reaktion zwischen Cellulose und Hydrazin zusammengestellt. Es geht daraus hervor, dass je C_6-Gruppe in Abhängigkeit von der Hydrazinkonzentration zwischen 0·5 und 1·5 Moleküle Hydrazin aufgenommen werden. Zur Ermittlung der von der Faser chemisch gebundenen Hydrazinmenge wurde die von O. Schwarzkopf[1]) für die Ermittlung der Natronlaugeaufnahme durch Cellulose bei der Bildung von Alkalicellulose vorgeschlagene Methode in entsprechend abgeänderter Form benutzt. Es ist noch nicht gelungen, die Ursache für die im vorliegenden Fall beobachteten Schwankungen der Werte zu beseitigen. Bei Versuchen, das Äquivalenzverhältnis nach der von Vieweg für Natroncellulose angegebenen Differenzmethode zu bestimmen, führte bei Hydrazincellulose zu einer Zusammensetzung von 1·0 bis 1·3 Mole Hydrazin je C_6, und für Äthylendiamincellulose zu einer Zusammensetzung von 0·9 bis 1·4 Mole Äthylendiamin je C_6. Obwohl diese Bestimmungsmethode in quellbaren Systemen mit erheblichen Fehlern behaftet ist, geht aus den Bestimmungen hervor, dass die Äquivalenz in der Nähe von 1 Mol Base : 1 Mol $C_6H_{10}O_5$ liegt.

[1]) O. Schwarzkopf, Cellulosechemie **12**, 33. 1931.

Die Diaminverbindungen der Cellulose werden bei mehrtägigem Lagern über Phosphorpentoxyd bei 760 mm nicht zerstört. Indessen weisen die Röntgendiagramme der in dieser Weise getrockneten Präparate kleine Veränderungen auf, die noch weiterer Untersuchung bedürfen.

Beim Behandeln mit Wasser werden die Verbindungen zersetzt, wobei aus den aus natürlicher Cellulose bereiteten Verbindungen natürliche Cellulose, aus den aus Hydratcellulose bereiteten Verbindungen Hydratcellulose regeneriert wird. Es ist daher nicht möglich, ähnlich wie es in anderen Fällen beobachtet worden ist, die beiden Celluloseformen über ihre Verbindungen mit den Diaminen ineinander umzuwandeln.

In der Umsetzung mit Diaminen bestätigt sich erneut die grosse Reaktionsfähigkeit der Cellulose mit Basen. Da Cellulose in ähnlicher Weise auch mit Säuren reagiert (Additionsverbindungen mit Salpetersäure und Überchlorsäure) muss man annehmen, dass in der Cellulose eine Substanz mit sauren und basischen Gruppen vorliegt, die für das Molekül den Charakter eines starken Dipols erwarten lassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für finanzielle Unterstützung zu wärmstem Dank verpflichtet.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von Arnold Weissberger und Rudolf Sängewald:

„Über das elektrische Moment polymorpher Weinsäuredimethylester und über die Existenz racemischer Verbindungen in Lösung"

Z. physikal. Ch. (B) 13, 383. 1931, ist folgendes zu berichtigen:

S. 384 Zeile 16 von oben: lies $-9{\cdot}1°$ statt $+9{\cdot}1°$
S. 384 „ 2 „ unten: „ $-8{\cdot}8°$ „ $+8{\cdot}8°$.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Über die Reaktion von aktivem Stickstoff mit Wasserstoffatomen an metallischen Oberflächen.

Von

J. K. Dixon[1]) **und W. Steiner.**

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 8. 31.)

Es wird die NH_3-Bildung aus den Atomen von N_2 und H_2 an den Oberflächen von *Cu*, *Fe*, *Ni* und *Zn* untersucht. Der Reaktionsverlauf und seine Abhängigkeit von der *H*-Atomkonzentration ist mit der früher für die homogene Reaktion vorgeschlagenen Deutung der NH_3-Bildung über *NH* im Dreierstoss gut verträglich.

1. Einleitung.

Die Reaktionen zwischen den Atomen und Molekülen von Wasserstoff und Stickstoff wurden kürzlich von dem einen[2]) von uns in homogener Phase untersucht mit dem Ergebnis, dass hierbei Ammoniak und Hydrazin gebildet werden. Der Reaktionsverlauf legte die Annahme des folgenden Reaktionsschemas nahe:

$$N + H + X \rightarrow NH + X' \quad (1)$$
$$NH + H_2 + X \rightarrow NH_3 + X' \quad (2)$$
$$N + H_2 + X \rightarrow NH_2 + X' \quad (3)$$
$$NH_2 + NH_2 + X \rightarrow N_2H_4 + X' \quad (4)$$

(*X* ist irgendein beliebiges drittes Partikel, das die Vereinigungsenergie aufnehmen kann). Die Bildung der Endprodukte erfolgt also hier ähnlich wie bei der Vereinigung der Wasserstoffatome[3]) über Dreierstösse.

Ist diese Annahme richtig, so muss sich die Geschwindigkeit der Reaktionen erhöhen lassen, wenn man eine feste Oberfläche in den Gasraum hineinbringt, die wie ein stets gegenwärtiger dritter Körper beim Dreierstoss wirkt. So findet z. B. an metallischen Oberflächen, die Wasserstoffatome stark adsorbieren, eine sehr schnelle Vereinigung von *H* zu H_2 statt. Man wird daher erwarten, dass metallische Oberflächen, die *H* adsorbieren, auch unsere Reaktionen (1) und (2) beschleunigen werden. Die Bildung von Hydrazin wird dagegen, wie

[1]) J. K. Dixon, International Research Fellow. [2]) W. Steiner, Z. Elektrochem. **36**, 807. 1930, dort auch ältere Literatur. [3]) W. Steiner und F. W. Wicke, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 817. 1931, ebenda ältere Literatur.

später noch näher ausgeführt wird, auf der festen Oberfläche langsamer verlaufen als im Gasraum. Es soll daher im folgenden die Reaktion zwischen H- und N-Atomen an der Oberfläche einiger Metalle untersucht werden, um den oben vorgeschlagenen Reaktionsverlauf für die Ammoniakbildung durch weitere Versuche zu stützen.

2. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in der früheren Mitteilung[1]): Wasserstoffgas, das etwa 2 bis 3% Wasserdampf mit sich führt, tritt in ein Entladungsrohr ein und wird dort durch eine gewöhnliche Wechselstromentladung aktiviert. In einem anderen Entladungsrohr wird Stickstoff in ähnlicher Weise, aber durch eine kondensierte Entladung aktiviert. Die Zufuhr beider Gase (aus Bomben entnommen) wird durch Reduzierventile aus Metall und durch geeignet gewählte Kapillaren reguliert. Die beiden aktivierten Gase werden aus ihren Entladungsröhren durch ein drittes gemeinsames Rohr, in dem sie sich vermischen, mit Hilfe einer grossen Gaedeschen Stahldiffusionspumpe in schnellem Strom abgesaugt. Die Reaktionsprodukte wurden in einer Ausfrierfalle, die zwischen Vereinigungsrohr und Pumpe angebracht war, ausgefroren und auf NH_3 und N_2H_4 quantitativ analysiert. Die Drucke von Wasserstoff und von Wasserstoff + Stickstoff wurden mit einem MacLeod-Manometer gemessen. Eine Diffusion von Wasserstoff in die Stickstoffentladung oder umgekehrt konnte durch sorgfältige Druckregulierung und Einstellen einer konstanten Pumpgeschwindigkeit vermieden werden. Die Abwesenheit einer Diffusion wurde durch Beobachtung der Entladungsspektra mit einem kleinen Spektrographen des öfteren kontrolliert. Wasserstoff wurde in allen Versuchen durch Wechselstrom von 10000 Volt aktiviert, Stickstoff durch kondensierte Entladungen von 6000 Volt. Der Sekundärkreis der Stickstoffentladung enthielt eine Kapazität ($^1/_4$ bis 2 μF) und eine Wiensche Löschfunkenstrecke, deren Änderung eine stärkere oder schwächere Aktivierung des Stickstoffs gestattete[2]).

Die Metallkatalysatoren — *Cu*, *Fe*, *Ni* und *Zn* — wurden an der Stelle des Vereinigungsrohres eingeführt, wo die beiden aktivierten Gase zusammentrafen. Benutzt wurden:

[1]) W. Steiner, loc. cit. [2]) Z. Bay und W. Steiner, Z. physikal. Ch. (B) 9, 93. 1930.

Elektrolytkupfer von Kahlbaum in Körnern von 4 mm Durchmesser.

Reduziertes Eisen von Kahlbaum in Pulverform.

Nickelblech in drei Streifen von $7{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}0 \cdot 0{\cdot}5\ cm^3$.

Zink in Stangen von Kahlbaum.

Die Substanzen — mit Ausnahme der Nickelbleche — werden in einem Porzellanschiffchen in die Apparatur eingeführt.

Das Ammoniak wird mit $^1/_{10}$ norm. *HCl*-Lösung und Methylorange als Indicator titriert. Hydrazin wird in schwach saurer Lösung mit Goldchlorid nachgewiesen. Bei Gegenwart von sehr kleinen Mengen von Hydrazin fällt kein Gold aus, die Lösung verfärbt sich lediglich und das Gold bleibt kolloidal gelöst. Der Nachweis wird gestört, wenn die Lösung zu sauer ist oder die NH_4Cl-Konzentration zu hoch. Diese Fälle traten aber bei den vorliegenden Versuchen nicht auf.

3. Versuchsergebnisse.

a) Abhängigkeit der Ammoniakbildung vom Katalysatormetall.

Das Stickstoffnachleuchten des reinen aktivierten Stickstoffs (ohne Gegenwart von Wasserstoff) wird in seiner Intensität durch die Metalloberflächen geschwächt. Auch in einem Gemisch von molekularem Wasserstoff und aktivem Stickstoff ist das Nachleuchten noch ein gutes Stück hinter dem Metall sichtbar; mit aktivem Stickstoff und Wasserstoffatomen dagegen wird das Nachleuchten an der Oberfläche von *Ni*, *Fe* und *Cu* vollständig ausgelöscht. Im Falle von *Zn* war das Nachleuchten noch auf eine Strecke von 30 bis 50 cm hinter dem Metall zu beobachten, während es sich bei Abwesenheit von Metallen über 150 cm von der Vermischungsstelle der Gase aus in der Richtung zur Pumpe hin erstreckte. Hieraus ist zu ersehen, dass aktiver Stickstoff an der Metalloberfläche mit Wasserstoffatomen reagiert, und dass diese Reaktion bei den Metallen *Fe*, *Ni* und *Cu* schnell verläuft. Die allgemeinen Erfahrungen über den aktiven Stickstoff[1]) und die Nachleuchttheorie von Cario und Kaplan[2]) zeigen, dass erst die Beseitigung der Stickstoffatome das Nachleuchten völlig zum Verschwinden bringt. Werden nur metastabile Moleküle verbraucht, so können sich diese in der Folge der von Cario und Kaplan angegebenen Reaktionen aus den Atomen wieder neu bilden und

[1]) Z. Bay und W. Steiner, loc. cit. E. Wrede, Z. Physik 54, 53. 1929.
[2]) G. Cario und J. Kaplan, Z. Physik 58, 769. 1929.

damit das Nachleuchten wieder in Gang setzen. Daraus folgt, dass an der Metalloberfläche die Wasserstoffatome mit den Stickstoffatomen reagieren und nicht mit den metastabilen Molekülen.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuche mit den verschiedenen Metallen zusammengestellt. Jeder Versuch dauerte 3 Stunden, nach dieser Zeit wurden die ausgefrorenen Reaktionsprodukte auf NH_3 und N_2H_4 untersucht. Die gebildete N_2H_4-Menge war in fast allen Fällen zu klein, um sie quantitativ erfassen zu können (10^{-3} bis 10^{-4} Millimol). Ein qualitativer Nachweis von N_2H_4 ist in der Tabelle durch ein Pluszeichen, das Fehlen von N_2H_4 durch ein Minuszeichen angedeutet. In der Tabelle sind weiter die wichtigsten Versuchsdaten angegeben: Art des benutzten Metalls, Druck von Stickstoff und Wasserstoff und schliesslich die pro Stunde gebildete Ammoniakmenge.

Tabelle 1. H_2-Aktivierung: unkondensiert (10000 Volt und 100 Milliamp.). N_2-Aktivierung: kondensiert ($^1/_2\,\mu$F, 6000 Volt und eine Funkenstrecke).

Versuchs-Nr.	Metall	H_2-Druck in mm	N_2-Druck in mm	NH_3 in Millimol/Std.	N_2H_4 Nachweis (in 3 Std.)
2, 3	—	0·20	0·25	0·42	+
4	*Cu*	0·20	0·25	1·64	—
8	*Cu*	0·33	0·60	0·79	—
9, 10, 15	*Fe*	0·20	0·30	1·94	+
16, 17, 19, 20	*Ni*	0·20	0·30	1·91	+
22	—	0·20	0·30	0·66	ca. $2 \cdot 10^{-2}$ Millimol.
23, 24	*Zn*	0·20	0·40	0·90	+

Zur Diskussion der in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchsergebnisse greifen wir den besonders günstigen Fall des *Ni*-Katalysators heraus. Zunächst ist ersichtlich, dass die NH_3-Bildung bei der Oberflächenreaktion drei- bis viermal so gross ist wie bei der homogenen Reaktion. In der Gasphase findet eine Reaktion zwischen Wasserstoffmolekülen und aktivem Stickstoff, die zur NH_3-Bildung führt, aus energetischen Gründen nicht statt, wie auch durch Versuche bestätigt wurde. Aber auch an der *Ni*-Oberfläche reagiert aktiver Stickstoff nur verschwindend mit Wasserstoffmolekülen, wie besonders zu diesem Zweck angestellte Versuche zeigten, bei denen etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Millimol NH_3 pro Stunde erhalten wurde, also etwa 1 % der Ausbeute bei Versuchen mit Wasserstoffatomen. Die Primärreaktion der NH_3-Bildung am *Ni*-Katalysator erfordert also sowohl Wasserstoffatome wie Stickstoffatome (die Wirksamkeit metastabiler Stickstoffmoleküle

ist bereits durch eine weiter oben gegebene Überlegung ausgeschlossen worden). Da die H-Atome an einer metallischen Oberfläche vollständig zerstört und die N-Atome gleichfalls auf der Oberfläche verbraucht werden, wie das völlige Auslöschen des Nachleuchtens zeigt, ist also die Reaktion in Gegenwart des Ni-Metalls vorwiegend heterogen. Die Zeit, in der das Gas mit der Oberfläche in Berührung stand, betrug ungefähr 10^{-2} Sekunden, wie aus der gemessenen Strömungsgeschwindigkeit ermittelt wurde, und die Dauer der homogenen Reaktion $2 \cdot 10^{-1}$ Sekunden. Berücksichtigt man den Unterschied in den NH_3-Ausbeuten, so verläuft mit diesen Zeitangaben die heterogene Reaktion ungefähr 50mal so schnell wie die homogene. Die N_2H_4-Ausbeute ist dagegen etwa 10mal kleiner als im Falle der homogenen Reaktion.

Diese Ergebnisse sind durchaus verständlich, wenn man für den Reaktionsverlauf an der Metalloberfläche das nachstehende Bild entwickelt.

Die Primärreaktion für die NH_3-Bildung ist die Reaktion:

$$N + H \rightarrow NH; \tag{1}$$

neben dieser Reaktion laufen die beiden Prozesse

$$H + H \rightarrow H_2 \tag{5}$$

$$N + N \rightarrow N_2. \tag{6}$$

Das nach (1) gebildete NH kann die folgenden exothermen Reaktionen eingehen:

$$NH + H_2 \rightarrow NH_3 \tag{7}$$

$$NH + NH \rightarrow N_2 + H_2 \tag{8}$$

$$NH + H \rightarrow N + H_2 \tag{9}$$

$$NH + N \rightarrow H + N_2 \tag{10}$$

$$NH + H \rightarrow NH_2; \tag{11}$$

das nach (11) gebildete NH_2 kann in den beiden folgenden Weisen weiterreagieren:

$$NH_2 + NH_2 \rightarrow N_2H_4 \tag{12}$$

$$NH_2 + H \rightarrow NH_3. \tag{13}$$

Die sehr grosse Wirksamkeit von Metall für die Wasserstoffatomvereinigung ist bekannt; (5) wird daher sehr lebhaft neben (1) herlaufen und dadurch eine Verarmung von Wasserstoffatomen in der Nachbarschaft des Katalysators hervorrufen, wo die Bildung von NH stattfindet. Es werden daher die an die NH-Bildung anschliessenden Folgereaktionen mit H-Atomen (9) und (11) wenig wahrscheinlich sein.

Möglich erscheint dagegen die Reaktion (10) mit N-Atomen, die nicht so schnell rekombinieren wie die H-Atome, wie die teilweise Erhaltung des Nachleuchtens zeigt, sofern sie nicht grösstenteils durch (1) verbraucht werden. Möglich ist ferner die Reaktion (8). Am wahrscheinlichsten ist aber (7), die zur Ammoniakbildung führt. Die Hydrazinbildung ist bereits wegen der geringen Wahrscheinlichkeit von (11) sehr selten, dazu kommt, dass sie noch eine weitere Folgereaktion (12) verlangt. Wir möchten daher vermuten, dass die gefundenen Spuren Hydrazin nicht am Katalysator auf dem Wege (11) und (12), sondern in homogener Phase als Nebenreaktion nach (3) und (4) gebildet wurden.

Die Grösse der Oberfläche war ohne Einfluss auf die NH_3-Ausbeute. So war z. B. die Oberfläche des Fe-Katalysators 50mal so gross wie die des Ni-Katalysators, ohne dass die NH_3-Ausbeute stieg. Das zeigt, dass die Reaktionen (1) und (5) offenbar schon in den ersten Teilen der Metalloberfläche vor sich gehen und unser für die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion abgeschätzter Wert nur eine untere Grenze liefert, da er unter der Annahme der Wirksamkeit der ganzen Länge der Katalysatoroberfläche berechnet war.

b) Abhängigkeit der Ammoniakbildung von der Wasserstoffatomkonzentration.

Wird die Ammoniakbildung durch die Reaktion (1) bestimmt, so sollte man bei konstant gehaltener N-Atomkonzentration Proportionalität der Ausbeute mit der H-Atomkonzentration erwarten. Die an der Metalloberfläche nebenherlaufende Reaktion (5) wird aber ihrerseits Wasserstoffatome verbrauchen, in dem Masse, wie deren Konzentration steigt, und der Reaktion (1) entziehen, so dass im Endeffekt eine Unterschreitung der Proportionalität der NH_3-Ausbeute mit der H-Atomkonzentration beobachtet werden muss.

Um diese Überlegung auf möglichst einfache und direkte Weise zu prüfen, wurde die bisher benutzte Apparatur in der in Fig. 1 gezeichneten Weise abgeändert. Zwei senkrecht stehende Rohre wurden bei C und D an die Apparatur angeschmolzen. Jedes der Rohre trug innen ein Thermometer, deren Kugeln im Rohr C mit Ni-Draht und im Rohr D mit Cu-Draht fest umwickelt wurden. Vom Entladungsrohr A her trat ein Gemisch von H und H_2, vom Entladungsrohr B her der aktive Stickstoff in das Mischungsrohr M ein. Zwischen B und M befindet sich eine Düse V. Es war möglich, die beiden Thermometer in den vertikalen Röhren zu heben oder zu senken, ohne hierbei

die Apparatur zu öffnen. Das Thermometer in D wurde jedoch auf einem festen Platz belassen und seine Temperatur auf einen konstanten Wert einreguliert durch geeignetes Einstellen des Druckes vom aktiven Stickstoff. Wird nun hierbei die Annahme gemacht, dass der aktive Stickstoff die gleiche Zusammensetzung hat, wenn die Temperatur des Thermometers ihren Wert beibehält, so kann uns die Konstanthaltung der Thermometertemperatur die Konstanz der Stickstoffatomkonzentration sicherstellen.

Zur Messung der H-Atomkonzentration wurde das Thermometer in C als einfaches Calorimeter verwendet. Die H_2- und N_2-Entladungen brannten $^1/_2$ Stunde unter den Bedingungen des nachfolgenden Versuchs. Dann wurden sie abgestellt, das Thermometer in C schnell bis zum Punkt E heruntergelassen und abgewartet, bis seine Temperatur 45° C betrug. Dann wurde die H_2-Entladung für 1 Minute (Stoppuhr) in Gang gesetzt und die Maximaltemperatur des Thermometers nach dem Abstellen der Entladung abgelesen. Diese Maximaltemperatur vermindert um 45° C, diente als Mass der H-Atomkonzentration.

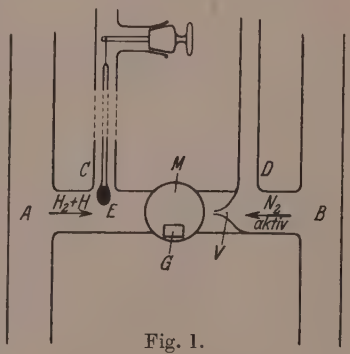


Fig. 1.

Der Metallkatalysator befand sich wie gewöhnlich bei G und bestand aus den drei Nickelstreifen, die in den früheren Versuchen benutzt wurden. Die in der Stunde aus N und H gebildete NH_3-Menge wurde in der üblichen Weise bestimmt. Die H-Atomkonzentration wurde vor und nach jedem Versuch gemessen. Sie wurde verändert durch die Stromstärke der Wasserstoffentladung in A. Die Stickstoffaktivierung wurde dagegen konstant gehalten und durch die Temperaturkonstanz des Thermometers in D kontrolliert. Bei einigen Versuchen erwies es sich als notwendig, das Thermometer etwas zu heben, um ein allzu grosses Ansteigen seiner Temperatur zu vermeiden. Für die Bestimmung der Abhängigkeit der NH_3-Ausbeute von der H-Atomkonzentration bei festgehaltener N-Atomkonzentration blieb das Thermometer an einer festen Stelle.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, die die Änderung der NH_3-Ausbeute mit der Änderung der H-Atomkonzentration zeigen sollen.

Tabelle 2.

H_2-Aktivierung 10000 Volt. $p_{H_2} = 0{\cdot}20$ bis $0{\cdot}23$ mm Hg.
N_2-Aktivierung 6000 Volt, $^1/_2$ μF. $p_{H_2+N_2} = 0{\cdot}60$ bis $0{\cdot}65$ mm Hg

Vers.-Nr.	Stromstärke der H_2-Entl. in Milliamp.	N_2-Thermometer Temp. in °C	H_2-Thermometer Temp.-Anstieg in °C in 1 Min.	NH_3 in Millimol./Std.
26	170	130	122	1·99
28	50	130	71	1·43
29	170	130	120	2·34
30	50	130	72	1·91
31	170	130	120	2·55
32	50	130	72	1·69

Der Temperaturanstieg des H_2-Thermometers ist ein Mittelwert aus zwei Messungen vor und nach jedem einzelnen Versuch, die gut reproduzierbare Werte lieferten. Der Temperaturanstieg für höhere Stromstärken war im Verhältnis zu dem für niedere Stromstärken gering, einmal wegen der erhöhten Wärmeleitung und dann wegen der zunehmenden Wahrscheinlichkeit eines Verlustes von H-Atomen. Die Zunahme der Atomkonzentration geht auch nicht proportional mit der Stromstärke im Entladungsrohr, bei kleiner Stromstärke steigt die Konzentration merklich an, nähert sich aber oberhalb von 125 Milliamp. einem Sättigungswert[1]). Aus Versuchen von Steiner und Wicke[2]) lässt sich das Atomkonzentrationsverhältnis bei 170 und 50 Milliamp. auf etwa 2:1 abschätzen, während die calorimetrische Messung mit dem Thermometer 1·7:1 liefert. Die zugehörigen NH_3-Ausbeuten bei 170 und 50 Milliamp. verhalten sich im Mittel wie $2{\cdot}45 : 1{\cdot}75 = 1{\cdot}4 : 1$. Unsere obige Überlegung ist damit also als richtig erwiesen. Die Proportionalität der NH_3-Ausbeute mit der H-Atomkonzentration wird also wirklich unterschritten. Die Verdopplung der H-Atomkonzentration erhöht die NH_3-Ausbeute nur um 40%.

Weitere Ergebnisse, die den Einfluss einer Veränderung der H-Atomkonzentration zeigen, bringt die Tabelle 3. Es erwies sich nicht als möglich, den H_2-Druck konstant zu halten und dabei den N_2-Druck ständig zu erhöhen, denn bei einem bestimmten Druck beginnt der Stickstoff in die Wasserstoffentladung hinüberzudiffundieren. Bei den Versuchen wurde die Diffusion soweit vermieden, dass Stickstoffbanden im Spektrum der Wasserstoffentladung nicht beobachtet werden konnten. Die Konzentration der Stickstoffatome wurde durch

[1]) E. Wrede, loc. cit. [2]) W. Steiner und F. W. Wicke, loc. cit.

die Änderung der Anregungsbedingungen der Stickstoffentladung variiert. Dann wurde die NH_3-Ausbeute für jeweils zwei verschiedene H-Atomkonzentrationen bestimmt. Die Versuche sind in der Tabelle 3 nach zunehmender N-Atomkonzentration geordnet.

Tabelle 3. H_2-Aktivierung 10000 Volt.
N_2-Aktivierung 6000 Volt und verschiedene Kapazitäten.

Zahl der Vers.	p_{H_2} in mm	$p_{H_2}+N_2$ in mm	Temperatur N_2-Thermometer	H_2-Thermom. Temp.-Anstieg in 1 Min.	H_2-Entladung Stromstärke in Milliamp.	NH_3 in Millimol/Std.
			N_2: $^1/_8$ μF, keine Funkenstrecke			
3	0·25	0·62	45	84	50	0·16
2	0·25	0·62	45	152	180	0·32
			N_2; $^1/_2$ μF, keine Funkenstrecke			
2	0·22	0·70	140	78	50	1·54
2	0·22	0·70	145	145	190	2·44
4	0·30	0·82	160	83	50	1·67
3	0·30	0·82	160	153	180	2·39
			N_2; $^1/_2$ μF, Funkenstrecke			
2	0·20	0·45	115	80	50	2·31
2	0·20	0·45	115	142	170	3·51

Das Verhältnis der Wasserstoffatomkonzentrationen betrug 1·80 bis 1·85:1 für jede Konzentration von Stickstoffatomen. Das Verhältnis der NH_3-Ausbeuten war 2·0:1 bei kleiner Stickstoffatomkonzentration und nahm auf den nahezu konstanten Wert von 1·5:1 bei allen höheren Konzentrationen ab. Dabei ist zu beachten, dass die Genauigkeit der Messung im Falle der kleinen Konzentration wesentlich geringer ist. Die NH_3-Ausbeute ist dort so klein, dass sich eventuell in der Entladung entstandenes NH_3 (durch spurenweise Diffusion von N_2 in die H_2-Entladung oder umgekehrt) störend bemerkbar macht, indem es die Ausbeute scheinbar vergrössert.

Würde der Primärprozess den Zusammenstoss von zwei Wasserstoffatomen und einem Stickstoffatom erfordern, so müsste sich die Ammoniakausbeute ungefähr verdreifachen, wenn die H-Atomkonzentration 1·8mal so gross ist. Der experimentelle Befund spricht also mehr für den vorgeschlagenen Primärprozess (1). Da die Stickstoffatome nur teilweise zerstört werden, wenn aktiver Stickstoff über ein Metall hinwegströmt (teilweise Erhaltung des Nachleuchtens), ist die Annahme naheliegend, dass die Adsorption der N-Atome an der

metallischen Oberfläche geringer und daher ihre Vereinigungsgeschwindigkeit dort langsamer ist als die der H-Atome. Für den Primärprozess unserer Reaktion kann man sich unter dieser Voraussetzung die folgende Vorstellung machen. H-Atome werden an der Oberfläche adsorbiert. Sie rekombinieren dann miteinander[1]) oder es bildet ein adsorbiertes H-Atom mit einem N-Atom, das vom Gasraum her auf die Oberfläche auftrifft, NH. Die Reaktion eines adsorbierten N-Atoms mit einem adsorbierten H-Atom scheint weniger wahrscheinlich zu sein, wegen der kurzen Verweilzeit der N-Atome auf der Metalloberfläche (langsame Rekombination). Zwischen diesen beiden Reaktionen, die nebeneinander herlaufen können, gestatten unsere Versuche natürlich nicht, zu entscheiden.

[1]) J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **37**, 1139. 1915.

Berlin, im August 1931.

Beitrag zur Kenntnis der aktiven Zustände der Metalloxyde.

Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLVII[1]).

Von

Emil Rosenkranz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 9. 31.)

Durch isotherme Zersetzung von Zinkoxalat werden bei verschiedenen Temperaturen Reihen von Abbauprodukten hergestellt, welche auf ihre katalytische Fähigkeit untersucht werden. Die entstandenen Oxyde zeigen ein verschiedenes Verhalten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass gleichzeitig mit der Zersetzung ein Alterungsvorgang der entstehenden Phase vor sich geht.

Eine Reihe von Untersuchungen[2]) hat gezeigt, dass die Reaktion krist. $Phase_1 \rightarrow$ krist. $Phase_2 +$ Gas im allgemeinen nicht in der von der klassischen Chemie geforderten Einfachheit vor sich geht. Es lassen sich sowohl die Phänomene des Zerfalls als auch die oft, physikalisch, ganz verschiedenen Eigenschaften der entstehenden Phase erklären, wenn man annimmt, dass die Reaktion nicht in dem oben genannten Sinne verläuft, sondern die anfängliche Entstehung einer instabilen Form zulässt[3]). In manchen Fällen ist es gelungen einen extremen Fall dieser instabilen Zustände, die Pseudostruktur, röntgenoskopisch zu fassen. Slonim[4]) hat darauf hingewiesen, dass es zur Erfüllung der Phasenregel notwendig sei anzunehmen, der Zerfall gehe nur in der Phasengrenzfläche vor sich (deren Grösse stets proportional sein muss der Geschwindigkeit der Druckeinstellung, wenn man die Analogie des Verdampfungsvorgangs einer Flüssigkeit ins Auge fasst). Die daraus gezogene Konsequenz ist, dass das in unmittelbarer Nachbarschaft der Phasengrenzfläche liegende Metalloxydgitter die grösste freie Energie besitzen muss.

1. Weil es eben entstanden ist und der Übergang Phase (instabil) in Phase (stabil) nur sehr kurze Zeit stattgefunden hat.

---

[1]) XLVI: G. F. Hüttig, Takuji Tsuji und B. Steiner, Z. anorg. Ch. **200**, 74. 1931. [2]) G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Abhandlungsreihe „Oxydhydrate und aktive Oxyde" (Z. anorg. und allg. Ch. **1920** bis **1931**) und andere Autoren. [3]) G. F. Hüttig und E. v. Wittgenstein, Z. anorg. Ch. **171**, 393. 1928. [4]) Ch. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439. 1930.

2. Weil die Wirkung deformierender Kräfte in der Nähe der Phasengrenzfläche am grössten ist.

Durch Einführung des Begriffs der Phasengrenzfläche lässt sich die Entstehung einer instabilen Phase am deutlichsten und bequemsten erfassen. Da die instabile Phase aus thermodynamischen Gründen nicht beständig ist und in dem Zustand der kleinsten freien Energie übergehen muss, so haben wir es bei einem Dissoziationsvorgang nie mit einer einzigen Reaktion zu tun, sondern bestenfalls mit einer gleichzeitigen Kombination von zwei Vorgängen, deren Überlagerung je nach der Art der Zersetzung energetisch verschiedene Endprodukte liefert. Wir finden schon bei CENTNERSZWER[1]) einen ähnlichen Gesichtspunkt, der sich von unserem aber dadurch unterscheidet, dass bei CENTNERSZWER das Ausgangsprodukt vor dem Zerfall eine Umwandlung erfährt und nicht die entstehende Phase.

Wenn wir den einfachsten möglichen Fall betrachten, dass sowohl die Zerfallsreaktion als auch die Übergangsreaktion monomolekular seien, so erhalten wir ein ähnliches Resultat wie es beim radioaktiven Zerfall häufig gefunden wird. Als Beispiel möge hier der Zerfall eines Carbonats betrachtet werden, dessen monomolekularer Zerfall[2]) durchaus wahrscheinlich ist. Also:

$$MeCO_3 \rightarrow MeO_{\mathrm{I}} + CO_2 + Q_1$$
$$MeO_{\mathrm{I}} \rightarrow MeO_{\mathrm{II}} + Q_2,$$

jede für sich betrachtet soll folgendem kinetischen Ansatz gehorchen:

$$MeO_{\mathrm{I}(t)} = MeCO_3\,(1 - e^{-k_1 t})$$
$$MeO_{\mathrm{I}(t)} = MeO_{\mathrm{I}(0)}\, e^{-k_2 t}.$$

Durch Kombination dieser beiden Vorgänge erhält man das bekannte Resultat[3])

$$MeO_{\mathrm{I}} = A\,(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$
$$A = f\,(k_1 k_2),$$

für $\frac{d\,(MeO_{\mathrm{I}})}{dt} = \emptyset$ findet man ein

$$t_{\max} = \frac{l_n k_1 - l_n k_2}{k_1 - k_2},$$

wobei $t_{\max}$ jene Zeit darstellt, bei der die Differenz aus der entstehenden und verschwindenden „aktiven" MeO_{I}-Phase ein Maximum erreicht. Prinzipiell hätte man zwei Fälle zu unterscheiden:

[1]) CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. **119**, 405. 1926. [2]) CENTNERSZWER und BRUŽS, Z. physikal. Ch. **115**, 365. 1925. SLONIM, loc. cit. [3]) ST. MEYER und SCHWEIDLER, Radioaktivität. Leipzig 1916.

A. $k_1 > k_2$, das Maximum liegt am Ende der Zersetzung (Fig. 1).
B. $k_1 < k_2$, das Maximum wird bei einem nicht vollständig abgebauten Präparat zu suchen sein (Fig. 2).

Dass die Vorgänge tatsächlich in dieser einfachen statistisch gefassten Form vor sich gehen, ist unwahrscheinlich. Es liegt im Bereich der Möglichkeit, dass die Alterung über eine ganze Anzahl von Zwischenstufen verläuft, von denen jede ihre spezielle Geschwindigkeitskonstante besitzt. Die experimentelle Untersuchung dieser instabilen „aktiven" Zustände der Oxyde ist deshalb schwierig, da es bisher an empfindlichen Methoden fehlt.

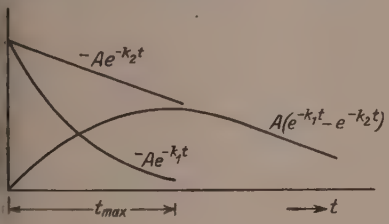


Fig. 1.

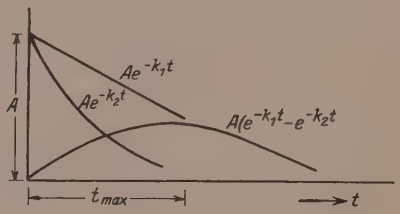


Fig. 2.

Es liegt nahe, die katalytischen Eigenschaften gewisser Oxyde zu benutzen, um damit ein Mass für ihre Aktivität zu gewinnen. Bekanntlich ist die katalytische Aktivität vieler Stoffe sehr empfindlich gegenüber der vorangegangenen Temperaturbeanspruchung und Behandlung dieser Stoffe[1]).

Ein in diesem Institut sorgfältig studierter Fall der heterogenen Katalyse ist der Methanolzerfall an Zinkoxyd[2]). Er besitzt den Vorzug, dass er bei 300° fast nur in einer Richtung verläuft:

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2.$$

Die Eindeutigkeit dieser Reaktion gestattet es in einer sehr einfachen Anordnung zu arbeiten, wodurch die Fehlergrenze herabgesetzt wird. Es handelte sich also lediglich darum ein Zinksalz zu finden, das bei 300° praktisch nicht zerfällt, möglichst rein hergestellt werden kann und diese Reaktion in keiner Weise beeinflusst. Das geeignetste schien uns Zinkoxalat zu sein, welches allen diesen Bedingungen entsprach. Es wurde durch Fällung bei 70° von 273 g Zinkchlorid (Merck, puriss., gelöst in 2 Liter Wasser unter Zusatz von 4 cm³ konzentrierter

[1]) Foresti, Gazz. 55, 185. 1925. M. Parravano, Cl. Sc. Fis. Mat. Natur. Chimica **1930**, 1. [2]) G. F. Hüttig, Kostelitz und Fehér, Z. anorg. Ch. **198**, 206. 1931.

Salzsäure) mit 273 g Ammoniumoxalat (Kahlbaum pro analyse, gelöst in 2·2 Liter Wasser unter Zusatz von 3 cm^3 konzentriertem Ammoniak) hergestellt und mit 250 Liter Wasser gewaschen. Der Elektrolytgehalt konnte auf 0·06% herabgesetzt werden. Das durch die Fällung entstandene Hydrat des Zinkoxalats wurde durch allmähliches Erhitzen bis 240° getrocknet, bis es nur 0·3% Wasser enthielt. In einem Wägeröhrchen aus Jenaer Glas wurden etwas mehr als 0·05 Mol des Zinkoxalats eingewogen und in einem, auf die bestimmte Temperatur vorerhitzten, elektrischen Metallblockofen gebracht. Nach Beendigung des Abbaues wurde der Grad der Zersetzung durch blosses Zurückwiegen des Röhrchens bewerkstelligt. Sofort nachher wurde die 0·05 Mol ZnO entsprechende Menge in ein Glasfilterrohr getan und der katalytische Versuch begonnen. Die gesamte Anordnung unterschied sich in nichts von der von Hüttig und Fehér[1]) benutzten. Die Resultate sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. $T=326°$. Temperatur der Katalyse 300°. Dauer der Katalyse 2 Stunden. Menge des Katalysators (auf Mol ZnO bezogen) 0·05 Mol.

Zusammensetzuug des Präparates	c	a	x	t	φ	Anmerkung
$ZnO \cdot 0{\cdot}73\ C_2O_3$	16·4	1·7	10·3	320	0·57	Ein reines
$ZnO \cdot 0{\cdot}45\ C_2O_3$	16·6	2·4	14·4	730	0·83	Zinkoxalat
$ZnO \cdot 0{\cdot}27\ C_2O_3$	16	3·3	20·6	1200	1·19	hat bei 300°
$ZnO \cdot 0{\cdot}04\ C_2O_3$	14·8	4·7	31·7	2160	1·83	ein $\varphi = \infty$

Tabelle 2. $T=360°$. Temperatur der Katalyse 300°. Dauer der Katalyse 2 Stunden. Menge des Katalysators (auf Mol ZnO bezogen) 0·05 Mol.

Zusammensetzung des Präparates	c	a	x	t	φ	Anmerkung
$ZnO \cdot 0{\cdot}93\ C_2O_3$	18·1	0·5	2·76	10	0·16	
$ZnO \cdot 0{\cdot}86\ C_2O_3$	17·7	0·9	5·08	25	0·59	
$ZnO \cdot 0{\cdot}7\ C_2O_3$	16·9	1·8	10·6	55	0·56	
$ZnO \cdot 0{\cdot}62\ C_2O_3$	17·2	2·3	13·3	80	0·79	
$ZnO \cdot 0{\cdot}29\ C_2O_3$	12·9	3·6	27·9	145	1·37	
$ZnO \cdot 0{\cdot}04\ C_2O_3$	14·3	4·9	34·2	270	1·94	
$ZnO \cdot 0{\cdot}07\ C_2O_3$	14·1	4·8	34	270	1·9	Stichprobe

[1]) G. F. Hüttig und Fehér, Z. anorg. Ch. **197**, 129. 1931.

Tabelle 3. $T = 405°$. Temperatur der Katalyse 300°. Dauer der Katalyse 2 Stunden. Menge des Katalysators (auf Mol ZnO bezogen) 0·05 Mol.

Zusammensetzung des Präparates	c	a	x	t	φ	Anmerkung
$ZnO \cdot 0{\cdot}65\ C_2O_3$	15·6	3·4	21·8	8	1·24	
$ZnO \cdot 0{\cdot}27\ C_2O_3$	15·3	4·1	26·8	20	1·55	
$ZnO \cdot 0{\cdot}04\ C_2O_3$	13·7	4·7	34·3	40	1·86	
$ZnO \cdot 0{\cdot}00 \ldots C_2O_3$	14·6	3·3	22·6	120	1·21	

Der Vorlauf betrug bei allen Versuchen 40 Minuten. Es bedeuten:
T = Temperatur, bei der der Abbau vorgenommen wurde,
c = die gesamte zugeflossene Methanolmenge (Kubikzentimeter) in 2 Stunden,
a = absolut zersetzte Methanolmenge (Kubikzentimeter) in 2 Stunden,
x = Zersetzung in Prozenten ausgedrückt,
t = Dauer des Abbaues in Minuten,
φ = katalytischer Wirkungsgrad[1]).

Charakteristisch für alle Versuchsreihen ist die nicht lineare Abhängigkeit der Aktivität vom Zinkoxydgehalt. Würde man z. B. die Aktivität des $ZnO \cdot 0{\cdot}7\ C_2O_3$ (Versuchsreihe 2) für ein bis $0{\cdot}04\ C_2O_3$ abgebautes Präparat von derselben Aktivität umrechnen, so erhält man ein a von 5·8, also ein erheblich höheres als das beim tatsächlich bis $0{\cdot}04\ C_2O_3$ abgebauten Präparat (4·9). Noch krasser liegen die Verhältnisse bei Versuchsreihe 3. Hier wird der Abfall der Aktivität ganz deutlich durch den letzten Wert. Bedenkt man, dass ein bei 1000° geglühtes Zinkoxyd gar keine Aktivität für diese Reaktion besitzt, also die stabile Form des ZnO gewiss inaktiv ist, so lassen sich die Werte der Versuchsreihe 3 mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit asymptotisch dem φ-Wert extrapolieren.

Da wir in allen Versuchsreihen das Maximum der Aktivität bei einem fast vollständig abgebauten Präparat wahrnehmen, liegt hier wohl eine Analogie zum Fall A vor, d. h. k_2 (die Geschwindigkeitskonstante der Übergangsreaktion) ist klein gegen k_1 (Zerfallskonstante).

Kommen für eine katalytische Reaktion nur die sehr aktiven Stellen in Betracht — deren geometrischen Ort wir als Phasengrenzfläche bezeichnen wollen —, so haben wir es mit Fall B zu tun, wo k_2

[1]) G. F. Hüttig und Fehér, Z. anorg. Ch. **197**, 129. 1931.

gross ist gegen k_1, daher wird ein Maximum der Reaktionsfähigkeit wohl bei einem teilweise abgebauten Präparat zu suchen sein. Über eine, diesem Fall nahe kommende Reaktion haben wir vor kurzem berichtet[1]). Es handelt sich um die von KOHLSCHÜTTER[2]) eingehend untersuchte Silbernitratzersetzung unter katalytischer Beeinflussung durch das Zinkoxyd, wenn man Licht darauf wirken lässt. Wir haben dort festgestellt, dass das Maximum der Wirksamkeit eines bei 200° abgebauten basischen Zinkcarbonats nicht beim vollkommenen Verlust des Wassers und der Kohlensäure vorliegt, sondern bei einem wenig angegriffenen Carbonat. Eine ähnliche Beobachtung konnten wir jetzt bei den Präparaten der Versuchsreihe 2 machen (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Zusammensetzung des Präparates	Dauer der Zersetzung bei der Herstellung in Min.	Die Umsetzung des $AgNO_3$ erfolgt	Anmerkung
$ZnO \cdot 0{\cdot}93\ C_2O_3$	10	rasch	
$ZnO \cdot 0{\cdot}86\ C_2O_3$	25	rasch	Bei reinem ZnC_2O_4 erfolgt die Umsetzung sehr langsam
$ZnO \cdot 0{\cdot}7\ C_2O_3$	55	sehr rasch	
$ZnO \cdot 0{\cdot}62\ C_2O_3$	80	sehr rasch	
$ZnO \cdot 0{\cdot}29\ C_2O_3$	145	ziemlich rasch	
$ZnO \cdot 0{\cdot}07\ C_2O_3$	270	langsam	
$ZnO \cdot 0{\cdot}04\ C_2O_3$	270	langsam	

Zusammenfassung.

Der Dissoziationsvorgang krist. $Phase_I \rightarrow$ krist. $Phase_{II} + Gas$ ist als eine Kombination von n-Vorgängen aufzufassen ($n = 2$ bestenfalls), durch deren Überlagerung das Endprodukt definiert ist. Für ein katalytisch wirksames Endprodukt ist darauf zu achten, dass es für jede Temperatur eine bestimmte Abbaudauer gibt, in der ein Maximum der Aktivität erreicht wird.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. HÜTTIG, für seine in jeder Hinsicht stets bereite Hilfe wärmstens zu danken.

---

[1]) G. F. HÜTTIG und ROSENKRANZ, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 591. 1931. [2]) KOHLSCHÜTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1961. 1921.

Prag, Institut f. anorg. u. analyt. Chemie d. Deutsch. Techn. Hochschule.

Die Geschwindigkeit der Bromchloridbildung aus den Elementen in der Gasphase.

Von

W. Jost.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 31.)

Die photometrische Verfolgung der Vereinigung von Chlor mit Brom macht es wahrscheinlich, dass diese Reaktion nach dem einfachst möglichen bimolekularen Mechanismus mit einer Aktivierungswärme von etwa 14 kcal verläuft. Qualitative Resultate über die Geschwindigkeit der Reaktion von Chlor mit Bromwasserstoff werden mitgeteilt.

Vor kurzem berichtete ich über das Gasgleichgewicht zwischen Chlor, Brom und Bromchlorid[1]), wobei auf die Beobachtung hingewiesen wurde, dass sich das Gleichgewicht erst nach einigen Minuten eingestellt hatte. Wenn auch dieser Zeiteffekt noch durch die Diffusion der Gase ineinander mitbedingt sein konnte, so sprach doch vieles dafür, dass er, wenigstens zum Teil durch die Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen war, zumal auch Barratt und Stein[2]) an Lösungen von Chlor und Brom entsprechende Beobachtungen gemacht hatten; allerdings war bei ihnen das Gleichgewicht schon nach wenigen Sekunden erreicht.

Um den Effekt sicherzustellen und nach Möglichkeit den Reaktionsmechanismus zu klären, wurde eine grössere Zahl von Versuchen ausgeführt, über deren wesentlichste Resultate im folgenden berichtet werden soll. Eine Überschlagsrechnung hatte ergeben, dass bei den erwähnten Versuchen die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts merklich länger war als man nach der Diffusionsgeschwindigkeit erwarten sollte; da diese Zeiten aber nicht grössenordnungsmässig verschieden waren, wurden die Versuche in folgender Anordnung wiederholt. An das auch früher schon benutzte 20 cm lange, etwa 3 cm weite Quarzrohr mit planparallelen Endplatten wurden seitlich in gleichen Abständen voneinander sieben Kapillaren als Gaszuleitungen angesetzt; diese waren so dimensioniert, dass sie alle etwa den gleichen Strömungswiderstand boten, so dass die Gase über die ganze Länge

[1]) W. Jost, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 143. 1931. [2]) S. Barrat und C. P. Stein, Pr. Roy. Soc. **122**, 582. 1929.

des Gefässes gleichmässig einströmten. Gemessen wurde in der am angeführten Orte beschriebenen Anordnung. Erst wurde Brom in das Gefäss eingelassen, dann wurde innerhalb von etwa 1 Sekunde das Chlor dazugelassen. Die Drucke wurden mit einem Quarzspiralmanometer als Nullinstrument gemessen; die Konzentration des Broms wurde durch Photometrieren bei $\lambda = 575\ m\mu$ bestimmt, wo Brom, nicht aber Chlor und Bromchlorid absorbieren[1]). Bei dieser Anordnung konnten die Entfernungen, über die sich Konzentrationsunterschiede nach dem Zuströmen des Chlors durch Diffusion ausgleichen mussten, nur noch von der Grössenordnung 1 cm sein; ein Konzentrationsausgleich musste daher in wenigen Sekunden erreicht sein, dies umsomehr, als das Chlor durch die sieben Kapillaren mit einer Strömungsgeschwindigkeit zwischen 1 und 10 m/sec einströmte. Die Versuche ergaben, dass bis zum Erreichen des Gleichgewichts bei Drucken von etwa 100 mm *Hg* bei Zimmertemperatur mehr als 1 Minute notwendig war. Als Beispiel führe ich einen Versuch an:

Zeit (sec)	0	15	30	45	60	∞
Br_2	48	30	25	21·5	21	20
Cl_2	49·5	31·5	26·5	23·0	22·5	21·5
$BrCl$	0	36	46	53	54	56
$k \cdot 10^4$	8	6	8			

Dabei ist k berechnet unter der Annahme, dass die Reaktion nach dem einfachst möglichen bimolekularen Mechanismus verläuft, aus der Gleichung:

$$\frac{\Delta Br_2}{\Delta t} = k\,(Br_2)_m\,(Cl_2)_m - \frac{k}{K}\,(BrCl)_m^2,$$

wobei die Gleichgewichtskonstante K den zitierten Messungen entnommen ist. Die berechneten Zahlen sind sehr gut konstant, was man in Anbetracht der mässigen Versuchsgenauigkeit aber nicht zu weitergehenden Schlüssen auf den Mechanismus verwerten darf.

Um nun das Resultat in einer anderen Anordnung nachzuprüfen, bei der jegliche Diffusionseffekte ausgeschlossen waren, wurde in folgender Weise strömend gemessen (Fig. 1). Brom und Chlor befanden sich flüssig in graduierten Vorratsgefässen, die gegen die Apparatur mit Bodensteinschen Glasventilen verschlossen waren;

[1]) L. T. M. Gray und D. W. G. Style, Pr. Roy. Soc. **126**, 603. 1930. W. Jost, loc. cit.

mit Schliffen waren die Gasleitungen mit den Zuleitungen des Reaktionsgefässes verbunden, bei a mischten sich die Gase. Der Druck im Reaktionsgefäss konnte mit einem Quarzmanometer gemessen werden; photometriert wurde wie bei den früheren Versuchen. Die Strömungsgeschwindigkeit liess sich aus den verdampften Flüssigkeitsmengen bestimmen. Da wegen der schwachen Absorption des Broms im Gelben die Absorptionsmessung in der Längsrichtung durch das strömende Brom erfolgen musste, ermittelte man natürlich nur die mittlere Bromkonzentration, weshalb eine geringe Versuchsgenauigkeit in Kauf genommen werden musste. Ausgewertet wurden die Versuche unter folgender Voraussetzung: Chlor war in hinreichendem Überschuss vorhanden, so dass es annähernd während eines Versuches als konstant angenommen werden konnte; dann würde das Brom also nach einem monomolekularen Geschwindigkeitsgesetz abklingen, sofern der oben angenommene Mechanismus gilt. Der Quotient mittlere Bromkonzentration im Reaktionsgefäss, dividiert durch Anfangskonzentration des Broms ist dann, wie man sich leicht überzeugt[1]), lediglich eine Funktion von $\frac{k'}{v}$, wo k' Geschwindigkeits-

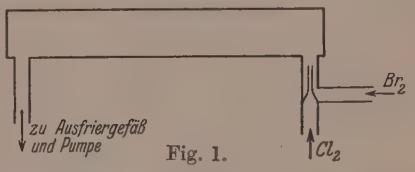


Fig. 1.

[1]) Ist Br_{2_0} die Anfangskonzentration des Broms zur Zeit $t=0$, so ist bei monomolekularem Abklingen die Konzentration zur Zeit t

$$Br_2 = Br_{2_0} e^{-kt}.$$

Legen wir die x-Achse eines Koordinatensystems in die Längsrichtung des Reaktionsgefässes, so dass das Brom bei $x=0$ ein- und bei $x=X_1$ austritt, und bedenken, dass das Gas an der Stelle x zu der Zeit $t=\frac{x}{v}$, wo v die lineare Strömungsgeschwindigkeit ist, nach seinem Eintritt angelangt ist, so finden wir für die mittlere Bromkonzentration in dem Reaktionsgefäss Br_2

$$Br_2 = \frac{B_{2_0} \int_0^{X_1} e^{-\frac{k}{v}x}\, dx}{\int_0^{X_1} dx}$$

und

$$\frac{Br_2}{Br_{2_0}} = \frac{1}{X_1} \int_0^{X_1} e^{-\frac{k}{v}x}\, dx = \frac{1}{X_1}\left[-\frac{v}{k} e^{-\frac{k}{v}x}\right]_0^{X_1}$$

also lediglich eine Funktion von $\frac{k}{v}$.

konstante (es ist $\frac{k'}{(Cl_2)_m}$ gleich dem oben eingeführten k) und v die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionsgefäss ist, dessen Länge wieder 20 cm betrug. Diese Funktion wurde berechnet und aufgezeichnet, aus dem Versuch $\frac{Br_2}{Br_{2\,anf}}$ bestimmt und aus der graphischen Darstellung der dazugehörige Wert von $\frac{k'}{v}$ abgelesen; mit dem bekannten Wert von v erhielt man dann k'. Da kleinen Änderungen von $\frac{Br_2}{Br_{2\,anf}}$ schon grosse Änderungen von $\frac{k'}{v}$ entsprechen, darf man eine grössere Messgenauigkeit als auf etwa $\pm 50\,\%$ nicht erwarten.

Einen im Quarzgefäss erhaltenen Versuch gebe ich ausführlich an:

$Cl_{2\,anf}$ 50 mm $\qquad$ $Br_{2\,anf}$ 26 mm

$\overline{Br_2}$ 13 mm $\qquad$ $\frac{Br_2}{Br_{2\,anf}} = 0{\cdot}5$

$\frac{k'}{v} = 0{\cdot}08 \qquad v = 0{\cdot}67$ cm/sec $\qquad k' = 0{\cdot}054$

$$k = 12 \cdot 10^{-4}.$$

Als Mittel mehrerer Versuche erhielt ich $k = 7 \cdot 10^{-4}$, was mit dem statisch erhaltenen Wert übereinstimmt.

Eine beträchtliche Variation des Verhältnisses Volumen zu Wand zur Entscheidung der Frage, ob die Reaktion homogen verläuft, erlaubte die Versuchsmethodik leider nicht. Ich musste mich daher darauf beschränken, das Wandmaterial zu variieren. Dazu wurden Versuche in derselben Anordnung ausgeführt, wo an Stelle des Quarzrohres Supraxglasrohre von ebenfalls 20 cm Länge traten, und zwar verwandte ich jetzt zwei nacheinander durchströmte Rohre an in einer solchen Anordnung, dass sowohl in jedem Rohr einzeln photometriert werden konnte, als auch beide Rohre gleichzeitig in die beiden Strahlen des Photometers gebracht werden konnten, wodurch es möglich war, direkt die Differenz der mittleren Bromkonzentration in den beiden Rohren zu ermitteln[1]). Zur Auswertung wurden wie oben die theoretischen Kurven für $\frac{\overline{Br_{2_1}}}{Br_{2_a}}$, $\frac{\overline{Br_{2_2}}}{Br_{2_a}}$ und $\Delta\frac{\overline{Br_2}}{Br_{2_a}}$ (die Indices 1

[1]) Da immer nur schwache Absorptionen zu messen sind, lässt sich in diesem Falle aus der Differentialmessung die Konzentrationsdifferenz tatsächlich exakt genug ermitteln, was ja sonst nicht ohne weiteres möglich wäre.

und 2 beziehen sich auf die Konzentrationen im ersten und im zweiten Rohr, Δ bezeichnet die Differenz der mittleren Konzentrationen in den beiden Rohren) als Funktion von $\frac{k'}{v}$ gezeichnet[1]) und daraus dann wie oben k berechnet. In einer folgenden Versuchsreihe wurde dann noch die Wand der Supraxrohre durch hineindestilliertes Quecksilberchlorid vergiftet. Einige charakteristische Versuche führe ich hier an:

Differentialmessungen in Supraxrohren.

1. Cl_{2_a} 120 $\quad Br_{2_a}$ 12·5

$\Delta \frac{\overline{Br_2}}{Br_{2_a}}$ 0·28 $\quad v = 3$ cm/sec

$\frac{k'}{v} = 0{\cdot}018$ $\quad k = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

2. Cl_{2_a} 165 $\quad Br_{2_a}$ 7

$\Delta \frac{\overline{Br_2}}{Br_2}$ 0·47 $\quad v = 1{\cdot}1$ cm/sec

$\frac{k'}{v} = 0{\cdot}06$ $\quad k = 4 \cdot 10^{-4}$.

Versuche in vergifteten Supraxrohren.

1. Absolutmessung im ersten Rohr.

Cl_{2_a} 100 $\quad Br_{2_a}$ 15·5

$\overline{Br_2}$ 7 $\quad \frac{\overline{Br_2}}{Br_2} = 0{\cdot}45$

$v = 0{\cdot}53$ cm/sec $\quad \frac{k'}{v} = 0{\cdot}09$

$k = 4{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$.

2. Differentialmessung.

Cl_{2_a} 68 $\quad Br_{2_a}$ 7·5

$\Delta \frac{Br_2}{Br_2}$ 0·26 $\quad \frac{k'}{v} = 0{\cdot}02$

$v = 1{\cdot}85$ cm/sec $\quad k = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

[1]) Für die Auswertung ist noch notwendig zu wissen, dass das Volumen des Verbindungsrohres zwischen erstem und zweitem Reaktionsgefäss einem Stück des Reaktionsgefässes von 3·5 cm Länge entsprach.

3. Differentialmessung.

Cl_{2_a} 108	Br_{2_a} 10·5
$\Delta \frac{Br_2}{Br_2}$ 0·43	$v = 3{\cdot}5$ cm/sec
$\frac{k'}{v}$ 0·044	$k = 14{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$.

Zur Versuchsmethodik ist noch folgendes zu sagen. Schwierigkeiten bereitete eine genaue Bestimmung der Partialdrucke der beiden strömenden Gase. An sich war sie natürlich möglich durch Bestimmung der von beiden Gasen verdampften Mengen, was aber bei Brom im allgemeinen nicht genau genug festzustellen war. Schliesslich wurden in die Brom- und in die Chlorleitung vor dem Reaktionsgefäss Strömungsmesser eingebaut, die für verschiedene Drucke im Reaktionsgefäss geeicht wurden. Aber auch die damit erzielbare Messgenauigkeit war nicht sehr gross, da die Strömung schwer auf längere Zeit konstant zu erhalten war und für die Auswertung der Strömungsmesserablesungen der jedesmalige Druck im Reaktionsgefäss massgebend war. Da die Messungen gegenüber einem Fehler in der Bestimmung der Anfangskonzentration sehr empfindlich sind, dürfte hier die Hauptfehlerquelle der Versuche liegen. In Anbetracht dessen stimmen die verschiedenen Versuche so gut miteinander überein, als man das erwarten kann. Es besteht demnach bei verschiedenem Wandmaterial bestimmt kein grössenordnungsmässiger Unterschied in den Geschwindigkeiten. Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit handelt es sich also wirklich um eine homogene Gasreaktion. Nehmen wir das an, so kommt wohl nur der einfachste mögliche Mechanismus in Frage

$$Br_2 + Cl_2 = 2\,BrCl;$$

denn alle Vorgänge, die etwa über Atome verliefen, könnten die grosse beobachtete Geschwindigkeit nicht erklären. Durch eine Anzahl von Versuchen habe ich versucht, diesen Mechanismus zu belegen. In Anbetracht der engen Grenzen, innerhalb deren ich die Konzentrationen variieren konnte und der Schwierigkeit der Messung lassen diese aber noch keine sicheren Schlüsse zu.

Ist der einfache bimolekulare Mechanismus richtig und kommt kein wesentlicher temperaturunabhängiger Ausbeutefaktor in Frage, so lässt sich aus der Absolutgeschwindigkeit die Aktivierungswärme berechnen zu etwa 14 kcal, einem für eine Reaktion zwischen Molekeln

recht niedrigen Wert. Die Überlegungen von Franck und Rabinowitsch[1]) hatten eine nicht allzuhohe Aktivierungswärme erwarten lassen.

Versuche zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion ergaben etwa 2 für 15°, was mit dem aus der oben abgeschätzten Aktivierungswärme berechneten Wert von 3·4 wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen verträglich ist. Da es von Interesse ist, den Mechanismus der Reaktion im einzelnen zu klären — insbesondere da bisher nur zwei bimolekulare Reaktionen zwischen zweiatomigen Molekeln bekannt sind[2]) — ist beabsichtigt, die Reaktion bei kleineren Drucken durch empfindlichere Absorptionsmessungen statisch zu verfolgen.

Anhang. Die Reaktion zwischen Chlor und Bromwasserstoff.

Den Ausgangspunkt für die vorliegenden Messungen sowie für die Untersuchung des Chlor-Brom-Bromchloridgleichgewichts bildeten Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und Bromwasserstoff. Trautz und Henglein[3]) hatten qualitativ festgestellt, dass die Reaktion

$$Cl_2 + 2HBr = Br_2 + 2HCl$$

sehr schnell verläuft. Da eine Reaktion über die Atome auch hier nicht in Frage kommt, und eine Dreierstossreaktion äusserst unwahrscheinlich ist (nach meinen Messungen könnte in diesem Falle die Aktivierungswärme höchstens 2 kcal betragen), so war zu erwarten, dass die Reaktion nach dem Schema verlaufen würde

$$Cl_2 + HBr = BrCl + HCl$$
$$BrCl + HBr = Br_2 + HCl$$

und eventuell

$$2BrCl \rightarrow Br_2 + Cl_2.$$

Es schien daher von Interesse, die Reaktion als Beispiel einer bimolekularen Reaktion zwischen zweiatomigen Molekeln zu untersuchen.

Die Messung erfolgte strömend, ähnlich wie bei den im vorangehenden beschriebenen Versuchen, nur dass hier im grünen und blauen photometriert und infolge der grösseren Absorption des Broms

[1]) J. Franck und E. Rabinowitsch, Z. Elektrochem. **36**, 704. 1930. [2]) Die von M. Bodenstein untersuchten Reaktionen der Jodwasserstoffzersetzung und Bildung, Z. physikal. Ch. **13**, 56. 1894. **29**, 295. 1899. [3]) M. Trautz und F. A. Henglein, Z. anorg. u. allgem. Ch. **110**, 237. 1920.

quer zur Strömungsrichtung gemessen werden konnte. Photometriert werden konnte 2 cm hinter der Eintrittsstelle der Gase und es konnten Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 2 m/sec erreicht werden; also liess sich der Umsatz innerhalb $^1/_{100}$ Sekunde beobachten. Es ergab sich, dass bei langsameren Strömungsgeschwindigkeiten und höheren Drucken (etwa 100 mm) innerhalb der Messgenauigkeit vollständiger Umsatz erfolgte. Bei der schnellsten Strömungsgeschwindigkeit und Gesamtdrucken von etwa 20 mm, erlaubte die Messgenauigkeit nur festzustellen, dass überhaupt ein Umsatz stattfand, anscheinend war er unvollständig, insbesondere war nicht zu entscheiden, ob sich intermediär etwa *BrCl* anreicherte. Unter der Voraussetzung des obigen Mechanismus und unter der Annahme, dass kein temperaturunabhängiger Ausbeutefaktor in Frage kommt, würde man daraus für die erste Reaktion auf eine Aktivierungswärme kleiner als 9 kcal schliessen.

Die Messungen sollen ebenso wie die der Reaktion zwischen Chlor und Brom mit empfindlicheren Messmethoden wiederholt werden.

Hannover, Institut f. physikal. Chemie d. Technichen Hochschule.

Synthese von β-$CaSiO_3$ (Wollastonit) durch Reaktion zwischen festen Ausgangsstoffen.

Von

H. Ehrenberg.

(Eingegangen am 30. 9. 31.)

Die Arbeit behandelt die Bildung von β-$CaSiO_3$ (entsprechend dem Mineral Wollastonit) durch Erhitzen von Pastillen aus $CaCO_3$ (Kalkspatmodifikation) mit amorphem SiO_2.

Für die Frage der Kontaktmetamorphose ist die Kenntnis der Höhe der Bildungstemperaturen der Kontaktmineralien aus festen Phasen von grossem Interesse. Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt wurde deshalb eine Reihe von Untersuchungen über Reaktionen im festen Zustand zwischen gesteinsbildenden Oxyden ausgeführt, von denen das erste Ergebnis hier mitgeteilt wird. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung der Mindesttemperatur, bei der sich Wollastonit aus den Ausgangsmaterialien Kalkspat und Quarz noch bildet.

Das System CaO—SiO_2 ist durch die Untersuchung von A. L. Day und Mitarbeitern[1]) und von E. S. Shepherd und G. A. Rankin[2]) bekannt.

G. Tammann und seine Mitarbeiter studierten als erste eingehend die Vorgänge bei den Reaktionen im festen Zustand. Von den zahlreichen Untersuchungen interessieren hier vor allem die Arbeiten von I. A. Hedvall[3]), der den Nachweis der erfolgten Reaktion thermisch und chemisch führte. Weiter sind zu erwähnen die Arbeiten von W. Jander[4]), auf die noch zurückzukommen ist.

V. M. Goldschmidt und seine Mitarbeiter benutzten zur Erkennung des Reaktionseintritts und zur Identifizierung der Reaktionsprodukte den röntgenographischen Weg, der sich als äusserst geeignet

[1]) A. L. Day und Mitarbeiter, Tschermak Mitt. **26**, 169. 1907. [2]) E. S. Shepherd und G. A. Rankin, Z. anorg. Ch. **71**, 25. 1911. **92**, 217. 1915. [3]) I. A. Hedvall und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **122**, 181. 1922 und folgende Arbeiten. Literaturübersicht in Z. anorg. Ch. **44**, 781. 1931. [4]) W. Jander, Z. anorg. Ch. **163**, 1. 1927 und folgende Arbeiten.

erwiesen hat. Die Methode hat den Vorteil, dass man kristalline Produkte von einer Grössenordnung, die um etwa 10^3 kleiner ist, als die kleinsten zu einer mikroskopischen Bestimmung noch brauchbaren Kristalle, noch identifizieren kann. Hier sind vor allem die Arbeiten von F. Machatschki[1]), A. Pabst[2]), H. Haraldsen[3]) und N. W. Taylor[4]) zu nennen.

Der quantitative Verlauf der Reaktion

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$$

hängt vom CO_2-Druck ab[5]). Der Druck des CO_2 hängt nur von der Temperatur ab. Soll sich bei $CaCO_3$-Überschuss Wollastonit quantitativ bilden, so muss der CO_2-Druck niedrig gehalten werden. Bei der Versuchsanordnung wurde in offenen Räumen gearbeitet, so dass die gebildete Kohlensäure entweichen konnte. Der Partialdruck der Kohlensäure der Luft beträgt etwa 0·2 mm. Nach I. Johnston[6]) beträgt der Gleichgewichtsdruck der Kohlensäure von $CaCO_3$ bei 550° C 0·57 mm, so dass also bei dieser Temperatur der Druck des CO_2 noch eine Bildung von CaO erlaubt. Die Versuche zeigten, dass die Spaltung des $CaCO_3$ in $CaO + CO_2$ bei 660° C tatsächlich eingetreten ist, dass hingegen die Reaktion zwischen CaO und SiO_2 bei diesen Temperaturen noch nicht erfolgt.

Als Ausgangssubstanz wurde $CaCO_3$ (pro analysi Kahlbaum) in der Kalkspatmodifikation und SiO_2 (amorph, aus Olivin dargestellt im Mineralogischen Institut Oslo) benutzt. Die Substanzen wurden im Molekularverhältnis $CaO.SiO_2 = 61{\cdot}74\,\%\ CaCO_3 + 38{\cdot}26\,\%\ SiO_2$ innigst gemischt[7]), nachdem zunächst der Glühverlust des SiO_2 zu 3 % bestimmt und in Rechnung gezogen wurde. Zur noch innigeren Berührung der Mischungsbestandteile miteinander wurden aus dieser Mischung Pastillen unter 5000 kg cm^2 gepresst, die fest und handlich wurden.

Die Pastillen wurden sodann bei verschiedenen Temperaturen in Porzellantiegeln im Simon-Müller-Ofen getempert. Die Temperatur-

[1]) F. Machatschki, Z. physikal. Ch. **133**, 253. 1928. [2]) A. Pabst, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 227. 1929. [3]) H. Haraldsen, Ztrbl. Min. (A) **1928**, 297. N. Jb. Min. (A) Beilageband **61**, 139. 1930. [4]) N. W. Taylor, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 241. 1930. [5]) Vgl. V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Kristiania 1911. Die Gesetze der Gesteinsmetamorphose. Kristiania 1912. [6]) I. Johnston, J. Am. chem. Soc. **32**, 938. 1910. [7]) Unter Zugabe einer sehr geringen Menge Methylenblau.

messungen erfolgten mit einem Platin-Platinrhodiumelement. Von den erhaltenen Produkten wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gemacht und die Reflexionswinkel und Intensitäten mit dem Mineral Wollastonit als Vergleichssubstanz identifiziert.

Als Bezugssubstanz wurde Wollastonit von der Kontaktlagerstätte Cziklova, Banat, genommen, der rein weiss in langstrahligen Kristallen ausgebildet war und mit Kalkspat zusammen auftrat. Das Material für die Pulveraufnahme wurde unter dem Mikroskop auf Reinheit geprüft.

Als Eichsubstanz für alle Filme wurde Silber, das nach der von BARTH und LUNDE[1]) angegebenen Methode hergestellt wurde, benutzt, dessen Reflexionswinkel aus der Gitterkonstante $a = 4{\cdot}078$ Å für *Cu*-Strahlung berechnet wurden.

Präparat Nr. 1 wurde nun bei 1000° 24 Stunden lang getempert. Dass eine Reaktion eingetreten war, zeigte sich schon bei dem Zerkleinern der Pastille, sie war gegenüber der Ausgangssubstanz erheblich spröder geworden. Die Identifizierung des Reaktionsproduktes erfolgte mit einer Pulveraufnahme, die die zu erwartende Bildung von Wollastonit ergab. Tabelle 2, Spalte 8 zeigt die korrigierten Abbeugungswinkel. Aus Tabelle 1, mit Silber als Eichsubstanz aufgenommen, wurden die korrigierten Winkel der stärkeren Linien des Reaktionsproduktes (Spalte 9) als Bezugslinien für die Korrektur aller anderen Winkel des Präparats in Tabelle 2 übernommen. Wegen Überdeckung mit Silberlinien konnten die stärkeren Linien Nr. 10, 21, 28 und 33 der Tabelle 2 als Bezugslinien nicht verwandt werden. Die korrigierten Winkel des Präparats Nr. 1 finden sich in Spalte 8. Die Reflexionswinkel für das Mineral Wollastonit wurden mit Silber auf die gleiche Art korrigiert. Der Raumersparnis halber wurde von einer Wiedergabe der beiden vollständigen Tabellen abgesehen. Die korrigierten Winkel und Intensitäten für Wollastonit von Cziklova sind in Tabelle 2, Spalte 9 und 10 angegeben. Wie die Δ-Werte in Spalte 11 zeigen, lassen sich alle Linien nach Lage und Intensität mit denen des Wollastonits innerhalb der Messgenauigkeit identifizieren. Die Übereinstimmung vor allem bei den starken und mittelstarken Linien ist gut. Dem Wollastonit nicht angehörende Linien konnten nicht festgestellt werden. Die Bildung des Wollastonits verläuft bei dieser Temperatur in der angegebenen Zeit also quantitativ.

---

[1]) BARTH und LUNDE, Z. physikal. Ch. **121**, 78. 1926.

Bei den nächsten Präparaten wurde mit der Reaktionstemperatur schrittweise heruntergegangen.

Tabelle 1. Präparat Nr. 1 + *Ag*.

Cu-K-Strahlung, 23 Kilovolt, 21 Milliamp., 1 Stunde belichtet, Kameradurchmesser $2r = 57{\cdot}3$ mm, Stäbchendicke $s = 0{\cdot}8$ mm.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d - s$	Winkel unkorrigiert	$h^2+k^2+l^2$ für *Ag*	Berechnete *Ag*-Winkel	$\Delta - Ag$	Δ für alle Linien Präp. 1	Korrigierte Winkel Präp. 1
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	schw.	27·4	13·70	—	—	—	− 0·25	13·45
2	m.	30·5	15·25	—	—	—	− 0·24	15·01
3	s. schw.	32·5	16·25	—	—	—	− 0·24	16·01
4	m.	34·8	17·40	3 β	17·16	− 0·24	− 0·23	
5	st.	38·6	19·30	3 α	19·08	− 0·22	− 0·22	
6	s. schw.	40·1	20·05	4 β	19·92	− 0·13	− 0·22	
7	m.	41·6	20·80	—	—	—	− 0·21	20·59
8	st.	44·8	22·40	4 α	22·17	− 0·23	− 0·20	
9	schw.	46·2	23·10	—	—	—	− 0·20	22·90
10	m.	50·1	25·05	—	—	—	− 0·19	24·86
11	s. schw.	52·3	26·15	—	—	—	− 0·18	25·97
12	m.	53·5	26·75	—	—	—	− 0·18	26·57
13	m.	58·0	29·00	8 β	28·79	− 0·21	− 0·17	
14	m.	63·0	31·50	—	—	—	− 0·16	31·34
15	st.	64·8	32·40	8 α	32·26	− 0·14	− 0·16	
16	schw.	67·0	33·50	—	—	—	− 0·15	33·35
17	st.	69·1	34·55	11 β	34·39	− 0·16	− 0·14	
18	schw.	70·3	35·15	—	—	—	− 0·14	35·01
19	schw.	72·5	36·25	12 β	36·16	− 0·09	− 0·14	
20	schw.	75·2	37·60	—	—	—	− 0·13	37·47
21	s. st.	77·7	38·85	11 α	38·74	− 0·11	− 0·13	
22	s. schw.	79·0	39·50	—	—	—	− 0·12	39·38
23	m.	81·9	40·95	12 α	40·82	− 0·13	− 0·12	
24	schw.	85·0	42·50	—	—	—	− 0·11	42·39
25	schw.	88·2	44·10	—	—	—	− 0·10	44·00
26	schw.	94·7	47·35	—	—	—	− 0·09	47·26
27	schw.	96·1	48·05	—	—	—	− 0·08	47·97
28	schw.	97·9	48·95	16 α	49·01	+ 0·06	− 0·08	
29	schw.	99·8	49·90	—	—	—	− 0·08	49·82
30	schw.	102·6	51·30	—	—	—	− 0·07	51·23
31	schw.	104·6	52·30	—	—	—	− 0·07	52·23
32	schw.	106·9	53·45	—	—	—	− 0·06	53·39
33	schw.	108·8	54·40	—	—	—	− 0·06	54·34
34	st.	110·8	55·40	19 α	55·34	− 0·06	− 0·06	
35	schw.	113·1	56·55	24 β	56·54	− 0·01	− 0·05	
36	st.	115·2	57·60	20 α	57·55	− 0·05	− 0·05	
37	schw.	125·0	62·50	—	—	—	− 0·03	62·47
38	s schw.	128·0	64·00	—	—	—	− 0·03	63·97
39	schw.	130·1	65·05	—	—	—	− 0·02	65·03
40	st.	135·2	67·60	24 α	67·58	− 0·02	− 0·02	

Tabelle 2.

Präparat Nr. 1, 24 Stunden bei 1000° C getempert.

Cu-K-Strahlung, 24 Kilovolt, 14 Milliamp., $1^1/_2$ Stunden belichtet, Kameradurchmesser $2r = 57{\cdot}3$ mm, Stäbchendicke $s = 0{\cdot}8$ mm.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d - s$	Winkel unkorrigiert	Winkel korrigiert nach dem *Ag*-Film	Δ für die Bezugslinien	Δ für Präp. 1	Korrigierte Winkel für Präp. 1	Wollastonit von Ciklova: Intensität geschätzt	Wollastonit von Ciklova: Winkel korrigiert	Wollastonit von Ciklova: Δ gegen Präp. 1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	s. schw.	23·5	11·75	—	—	−0·22	11·53	s. schw.	11·55	−0·02
2	schw.	25·8	12·90	—	—	−0·22	12·68	schw.	12·70	−0·02
3	st.	27·4	13·70	13·45	−0·25	−0·22	13·48	st.	13·50	−0·02
4	m.	29·2	14·60	—	—	−0·22	14·38	schw.	14·45	−0·07
5	s. st.	30·4	15·20	15·01	−0·19	−0·22	14·98	s. st.	15·00	−0·02
6	schw.	32·5	16·25	—	—	−0·22	16·03	s. schw.	16·15	−0·12
7	schw.	33·4	16·70	—	—	−0·23	16·47	s. schw.	16·60	−0·13
8	s. schw.	35·3	17·65	—	—	−0·23	17·42	schw.	17·55	−0·13
9	schw.	36·8	18·40	—	—	−0·24	18·16	schw.	18·20	−0·04
0	m.	38·7	19·35	liegt auf 3 α *Ag*		−0·25	19·10	m.	19·15	−0·05
1	m.	39·7	19·85	—	—	−0·25	19·60	m.	19·60	0
2	s. st.	41·7	20·85	20·59	−0·26	−0·26	20·59	st.	20·70	−0·11
3	s. schw.	44·0	22·00	—	—	−0·27	21·73	s. schw.	21·75	−0·02
4	m.	45·2	22·60	—	—	−0·27	22·33	schw.	22·40	−0·07
5	m.	46·2	23·10	—	—	−0·28	22·82	schw.	22·85	−0·03
6	schw.	48·7	24·35	—	—	−0·30	24·05	s. schw.	23·85	+0·20
7	s. st.	50·4	25·20	24·86	−0·34	−0·31	24·89	st.	24·90	−0·01
8	schw.	51·6	25·80	—	—	−0·32	25·48	s. schw.	25·45	+0·03
9	schw.	52·6	26·30	—	—	−0·33	25·97	schw.	25·90	+0·07
0	s. st.	53·8	26·90	26·57	−0·33	−0·34	26·56	s. st.	26·60	−0·04
1	s. st.	58·0	29·00	liegt auf 8 β *Ag*		−0·37	28·63	st.	28·65	−0·02
2	s. schw.	60·7	30·35	—	—	−0·39	29·96	s. schw.	30·00	−0·04
3	s. schw.	61·7	30·85	—	—	−0·40	30·45	s. schw.	30·55	−0·10
4	st.	63·6	31·80	31·34	−0·46	−0·42	31·38	st.	31·40	−0·02
5	schw.	64·6	32·30	—	—	−0·43	31·87	m.	31·90	−0·03
6	s. schw.	66·2	33·10	—	—	−0·44	32·66	s. schw.	32·75	−0·09
7	schw.	67·6	33·80	33·35	−0·45	−0·45	33·35	s. schw.	33·44	−0·11
8	st.	69·6	34·80	liegt auf 11 β *Ag*		−0·46	34·34	st.	34·44	−0·10
9	schw.	70·7	35·35	—	—	−0·47	34·88	schw.	34·99	−0·09
0	m.	75·8	37·90	—	—	−0·48	37·42	m.	37·39	+0·03
1	s. schw.	77·7	38·85	—	—	−0·49	38·36	s. schw.	38·49	−0·13
2	m.	79·8	39·90	39·38	−0·52	−0·50	39·40	m.	39·44	−0·04
3	m.	82·8	41·40	liegt auf 12 α *Ag*		−0·50	40·90	m.	40·99	−0·09
4	m.	85·8	42·90	42·39	−0·51	−0·51	42·39	m.	42·44	−0·05
5	m.	89·0	44·50	44·00	−0·50	−0·50	44·00	m.	43·99	+0·01
6	m.	90·65	45·33	—	—	−0·50	44·83	m.	44·79	+0·04
7	m.	95·6	47·80	47·26	−0·54	−0·49	47·31	m.	47·39	−0·08
8	m.	97·3	48·65	—	—	−0·48	48·17	m.	48·24	−0·07
9	s. schw.	100·6	50·30	—	—	−0·47	49·83	s. schw.	49·89	−0·06
0	m.	103·4	51·70	51·23	−0·47	−0·46	51·24	m.	51·39	−0·15
1	m.	105·2	52·60	—	—	−0·45	52·15	m.	52·24	−0·09

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d-s$	Winkel unkorrigiert	Winkel korrigiert nach dem *Ag*-Film	Δ für die Bezugslinien	Δ für Präp. 1	Korrigierte Winkel für Präp. 1	Wollastonit von Cziklova: Intensität geschätzt	Wollastonit von Cziklova: Winkel korrigiert	ge. Pri
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1
42	s. schw.	107·4	53·70	—	—	−0·44	53·26	schw.	53·34	−0
43	s. schw.	109·6	54·80	—	—	−0·43	54·37	s. schw.	54·44	−0
44	s. schw.	115·3	57·65	—	—	−0·40	57·25	s. schw.	57·33	−0
45	m.	123·1	61·55	61·18 (aus Spalte 10)	−0·37	−0·37	61·18	m.	61·18	0
46	s. schw.	125·5	62·75	—	—	−0·36	62·39	s. schw.	62·23	+0
47	s. schw.	128·4	64·20	—	—	−0·34	63·86	schw.	63·73	+0
48	schw.	130·8	65·40	—	—	−0·33	65·07	schw.	64·93	+0
49	schw.	133·2	66·60	—	—	−0·30	66·30	schw.	66·43	−0

Tabelle 3. Präparat Nr. 2, 24 Stunden bei 890° C getempert. *Cu-K*-Strahlung. 22 Kilovolt, 16 Milliamp., 2 Stunden belichtet, Kameradurchmesser $2r = 57{\cdot}3$ mm, Stäbchendicke $s = 0{\cdot}8$ mm.

	Präparat 2			Wollastonit		Präparat 2			*Ca O*		
Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d-s$	Winkel unkorrigiert	Intensität geschätzt	Winkel korrigiert	Δ	Δ korrigiert	Winkel korrigiert	Intensität geschätzt	Winkel berechnet	Δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	m.	27·4	13·70	st.	13·50	−0·20	−0·20	13·50			
2	m.	30·3	15·15	s. st.	15·00	−0·15	−0·20	14·95			
3	st.	33·0	16·50	—	—	—	−0·20	16·30	s. st.	16·12	−0
4	schw.	37·6	18·80	—	—	—	−0·20	18·60	s. st.	18·69	+0
5	m.	39·7	19·85	m.	19·60	−0·25	−0·20	19·65			
6	st.	41·6	20·80	st.	20·70	−0·10	−0·20	20·60			
7	m.	53·7	26·85	s. st.	26·60	−0·25	−0·21	26·64			
8	m.	57·6	28·80	st.	28·65	−0·15	−0·21	28·59			
9	m.	63·2	31·60	st.	31·40	−0·20	−0·20	31·40			
10	m.	69·3	34·65	st.	34·44	−0·21	−0·20	34·45			
11	schw.	79·2	39·60	m.	39·44	−0·16	−0·16	39·44			
12	schw.	82·3	41·15	m.	40·99	−0·16	−0·16	40·99			
13	m.	88·2	44·10	m.	43·99	−0·11	−0·12	43·98			
14	schw.	102·9	51·45	m.	51·39	−0·06	−0·06	51·39			

Präparat Nr. 2 wurde 24 Stunden bei 890° C getempert. Die Ergebnisse der Pulveraufnahme sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Diese zeigt, dass auch bei dieser Temperatur noch Wollastonit gebildet wurde. Die Lage und Gruppierung der Linien stimmt mit zwei Aus-

nahmen mit der der Tabelle 2, Spalte 10 überein. Es wurde deshalb nur eine Aufnahme ohne Silber gemacht und nur die stärkeren Linien vermessen. Die unkorrigierten Winkel der Spalte 4 wurden auf die korrigierten Wollastonitwinkel (Spalte 6) bezogen, wobei sich als Differenz die Werte der Spalte 7 ergaben, die in Spalte 8 korrigiert wurden und einen guten Verlauf ergaben, so dass an der Identifizierung und der weitgehenden Übereinstimmung nicht zu zweifeln ist. Die absoluten Intensitätsunterschiede der Linien gegenüber den Angaben in Spalte 5, die auffallen mögen, sind durch die geringere Durchexponierung des Films begründet. Nicht als Wollastonitlinien unterzubringen sind die Linien Nr. 3 und 4, die nach der erfolgten Korrektur mit den stärksten *CaO*-Linien Nr. 2 und 4 der Tabelle 8 übereinstimmen.

Das nächste Präparat, Nr. 3, wurde 24 Stunden bei 825° C getempert. Da auch hier die Gleichheit der Liniengruppierung mit Wollastonit erkennbar war, wurde nur eine Pulveraufnahme ohne Silber gemacht und wie bei Präparat Nr. 2 nur die stärkeren Linien vermessen, deren nach den Wollastonitwinkeln korrigierten Winkel sich in Tabelle 4, Spalte 9 finden. Nicht als Wollastonitlinien unterzubringen sind die Linien Nr. 2, 3 und 11, die wiederum *CaO*-Linien sind, und von denen sich die beiden ersten schon beim Präparat Nr. 2 vorfanden.

Bei der gleichen Temperatur wurde ein weiteres Präparat (Nr. 4) nun 94 Stunden lang erhitzt. Die Wollastonitlinien konnten, wie Tabelle 5 zeigt, gut festgelegt werden. Die nicht mit Wollastonit übereinstimmenden Linien Nr. 2, 3 und 8 finden sich noch vor, allerdings mit wesentlich herabgesetzten Intensitäten. Linie Nr. 2 war zwar noch als stark zu erkennen, aber diffus verbreitert. Linie Nr. 3 ist sehr schwach und Linie Nr. 8, die beim Präparat Nr. 3 (Nr. 11) noch als mittelstark bezeichnet wurde, ist hier äusserst schwach, und wurde erst gefunden, als an dieser Stelle nach ihr gesucht wurde. Im Präparat Nr. 2 konnte sie überhaupt nicht mehr festgestellt werden. Die in den drei letzten Präparaten angegebene Intensität für die *CaO*-Linie mit φ korr. $= 16'12°$ ist gegenüber der reinen *CaO*-Intensität (Tabelle 8) und ihrem Verhältnis zu den anderen *CaO*-Linien stärker, weil sie gleichzeitig überdeckt wird durch eine schwache Wollastonitlinie mit $\varphi_{\text{korr}} = 16'15°$ (vgl. Tabelle 2, Nr. 6). Aus der Intensitätsänderung der genannten Linien zwischen Präparat Nr. 3 und 4 ist zu schliessen, dass durch das längere Tempern des Präparats Nr. 4 der Anteil von *CaO* an dem Gesamtprodukt wesentlich zurückgegangen ist.

Tabelle 4. Präparat Nr. 3, 24 Stunden bei 825° C getempert. *Cu-K*-Strahlung, 28 Kilovolt, 16 Milliamp., 2 Stunden belichtet, Kameradurchmesser $2r = 57{\cdot}3$ mm, Stäbchendicke $s = 0{\cdot}8$ mm.

Präparat 3				Wollastonit		Präparat 3			*Ca O*		
Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d-s$	Winkel unkorrigiert	Intensität geschätzt	Winkel korrigiert	Δ	Δ korrigiert	Winkel korrigiert	Intensität geschätzt	Winkel berechnet	Δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	st.	30·2	15·10	s. st.	15·00	— 0·10	— 0·10	15·00			
2	s. st.	32·9	16·45	—	—	—	— 0·10	16·35	s. st.	16·12	— 0·23
3	m.	37·6	18·80	—	—	—	— 0·09	18·71	s. st.	18·69	— 0·02
4	m.	39·6	19·80	m.	19·60	— 0·20	— 0·08	19·72			
5	st.	41·45	20·73	st.	20·70	— 0·03	— 0·06	20·67			
6	schw.	44·9	22·45	schw.	22·40	— 0·05	— 0·06	22·39			
7	schw.	46·0	23·00	schw.	22·85	— 0·15	— 0·06	22·94			
8	schw.	47·7	23·85	s. schw.	23·85	0	— 0·06	23·79			
9	m.	49·9	24·95	st.	24·90	— 0·05	— 0·06	24·89			
10	st.	53·4	26·70	s. st.	26·60	— 0·10	— 0·06	26·64			
11	m.	54·2	27·10	—	—	—	— 0·06	27·04	s. st.	26·95	— 0·09
12	m. +	57·4	28·70	st.	28·65	— 0·05	— 0·05	28·65			
13	m. —	62·9	31·45	st.	31·40	— 0·05	— 0·05	31·40			

Tabelle 5. Präparat Nr. 4, 94 Stunden bei 825° C getempert. *Cu-K*-Strahlung, 28 Kilovolt, 16 Milliamp., 2 Stunden belichtet, Kameradurchmesser $2r = 57{\cdot}3$ mm, Stäbchendicke $s = 0{\cdot}8$ mm.

Präparat 4				Wollastonit		Präparat 4			*Ca O*		
Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d-s$	Winkel unkorrigiert	Intensität geschätzt	Winkel korrigiert	Δ	Δ korrigiert	Winkel korrigiert	Intensität geschätzt	Winkel berechnet	Δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	st.	30·25	15·13	s. st.	15·00	— 0·13	— 0·13	15·00			
2	diff. st.	32·5	16·25	—	—	—	— 0·13	16·12	s. st.	16·12	0
3	s. schw.	37·6	18·80	—	—	—	— 0·13	18·67	s. st.	18·69	+ 0·02
4	st.	41·5	20·75	st.	20·70	— 0·05	— 0·13	20·62			
5	schw.	45·0	22·50	schw.	22·40	— 0·10	— 0·14	22·36			
6	schw.	46·0	23·00	schw.	22·85	— 0·15	— 0·15	22·85			
7	st.	53·6	26·80	s. st.	26·60	— 0·20	— 0·19	26·61			
8	s s. schw.	54·2	27·10	—	—	—	— 0·18	26·92	s. st.	26·95	+ 0·03
9	st. —	57·65	28·83	st.	28·65	0·18	0·18				

Tabelle 6. Präparat Nr. 5 + *Ag*.

Cu-K-Strahlung, 23 Kilovolt, 21 Milliamp., 2 Stunden belichtet, Kameradurchmesser $2r = 57{\cdot}3$ mm, Stäbchendicke $s = 0{\cdot}8$ mm.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d-s$	Winkel unkorrigiert	$h^2+k^2+l^2$ *Ag*	Winkel berechnet für *Ag*	$\Delta-Ag$	Δ für Präp. 5	Korrigierte Winkel Präp. 5
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	s. schw·	25·6	12·80	—	—	—	— 0·20	12·60
2	s. schw.	27·25	13·63	—	—	—	— 0·20	13·43
3	schw.	29·4	14·70	—	—	—	— 0·19	14·51
4	m.	30·2	15·10	—	—	—	— 0·19	14·91
5	m.	32·3	16·15	—	—	—	— 0·19	15·96
6	m.	33·0	16·50	—	—	—	— 0·19	16·31
7	m.	34·7	17·35	3 β	17·16	— 0·19		
8	s. schw.	36·5	18·25	—	—	—	— 0·18	18·07
9	s. st.	38·5	19·25	3 α	19·08	— 0·17		
10	m.	40·1	20·05	4 β	19·92	— 0·13		
11	m·	41·6	20·80	—	—	—	— 0·17	20·63
12	s. st.	44·7	22·35	4 α	22·17	— 0·18		
13	schw.	45·9	22·95	—	—	—	— 0·16	22·79
14	s. schw.	48·1	24·05	—	—	—	— 0·16	23·89
15	schw.	50·1	25·05	—	—	—	— 0·16	24·89
16	schw.	51·1	25·55	—	—	—	— 0·16	25·39
17	schw.	54·1	27·05	—	—	—	— 0·15	26·90
18	m.	57·9	28·95	8 β	28·79	— 0·16		
19	s. schw.	61·0	30·50	—	—	—	— 0·14	30·36
20	schw.	63·0	31·50	—	—	—	— 0·14	31·36
21	s. st.	64·8	32·40	8 α	32·26	— 0·14		
22	st.	69·05	34·53	11 β	34·39	— 0·14		
23	diff. s. schw.	73·2	36·60	12 β	36·16	— 0·44		
24	s. st.	77·7	38·85	11 α	38·74	— 0·11		
25	s. schw.	79·2	39·60	—	—	—	— 0·10	39·50
26	st.	81·8	40·90	12 α	40·82	— 0·08		
27	s. schw.	85·0	42·50	—	—	—	— 0·08	42·42
28	s. schw.	89·7	44·85	—	—	—	— 0·08	44·77
29	s. schw.	95·2	47·60	—	—	—	— 0·08	47·52
30	schw.	96·1	48·05	19 β	47·93	— 0·12		
31	schw.	98·4	49·20	16 α	49·01	— 0·19		
32	schw.	99·5	49·75	20 β	49·61	— 0·14		
33	schw.	103·1	51·55	—	—	—	— 0·06	51·49
34	s. st.	111·0	55·50	19 α	55·34	— 0·16		
35	s. st.	115·2	57·60	20 α	57·55	— 0·05		

Präparat Nr. 5 wurde 168 Stunden bei 750° C getempert. Eine Pulveraufnahme zeigte bei dem Vergleich mit dem Wollastonitfilm noch dessen Linien, dazu aber auch noch eine Reihe fremder Linien. Es wurde deshalb von diesem Präparat noch eine Aufnahme mit Silber als Eichsubstanz gemacht, deren Auswertung sich in Tabelle 6 findet. In Tabelle 7 sind in Spalte 8 die hiernach korrigierten Winkel des Prä-

parats Nr. 5 verzeichnet. Die gefundenen Werte stimmen, mit Ausnahme der neun besonders vermerkten Linien, mit Wollastonit überein. Da sich also bei diesen Temperaturen das Mineral noch bildet, konnten die besonderen Eichaufnahmen für die Präparate Nr. 2 bis 4 erspart werden und die Eichung dieser Präparate, wie geschehen, nach Wollastonit selber erfolgen.

Präparat Nr. 6 wurde während 184 Stunden bei 660° C getempert. Die Pulveraufnahme (Tabelle 8) zeigt keine Wollastonitlinien mehr. Die Hauptlinien konnten als solche von CaO an einem zu diesem Zweck aus $CaCO_3$ der Ausgangssubstanz besonders hergestellten CaO-Präparat erkannt werden. Die Berechnung der Abbeugungswinkel erfolgte mit der von I. Oftedal[1]) festgestellten Gitterkonstante $a = 4{\cdot}802$ Å. Alle für CaO theoretisch möglichen Reflexionen bis $(h^2 + k^2 + l^2) = 36\,a_2$ treten mit den für sie charakteristischen Intensitäten auf (vgl. Spalte 5 und 6). Die Hauptmenge des Präparats besteht also aus CaO.

Fragliche Linien: Die Linien bei Präparat Nr. 6 (Nr. 5, 7, 9, 26 und 29) lassen sich als die starken $CaCO_3$-Linien deuten. Zu diesem Zweck wurde eine Pulveraufnahme von Kalkspat vom Eskifjord mit Silber geeicht und nach diesen korrigierten Winkelwerten eine Aufnahme der Ausgangsmischung, die als Kalkspatmodifikation des $CaCO_3$ durch eine Pulveraufnahme identifiziert war, korrigiert. Die oben angeführten fünf Restwinkel des Präparats Nr. 6 stimmen mit den so korrigierten starken $CaCO_3$-Linien überein (vgl. Spalte 11). Zwei weitere, auf Grund ihrer Intensität noch zu erwartende $CaCO_3$-Linien werden überdeckt durch die Linien 3β und 8β von CaO. Nicht zu deuten bleiben dann die Linien Nr. 6, 8, 11, 18 und 19.

Beim Präparat Nr. 5 sind die Linien Nr. 5, 10, 21 und 38 die stärksten CaO-Linien, und zwar 3α, 4α, 8α und 20α. Die ebenfalls noch starke Linie 24α ist durch die Linie Nr. 41 verdeckt, möglicherweise 11α durch Nr. 27. Diese und die folgenden Linien von CaO brauchen aber auf Grund der Intensität der stärkeren CaO-Linien nicht mehr aufzutreten. Nicht zu deuten sind die Linien Nr. 6, 7, 22, 30 und 40. Ihre Winkel stimmen auch nicht mehr mit den Restlinien von Präparat Nr. 6 überein.

Bei beiden Präparaten ist mit der Möglichkeit zu rechnen, dass sich ausser Wollastonit auch noch das Calciumorthosilicat gebildet hat.

---

[1]) I. Oftedal, Z. physikal. Ch. 128, 154, 1927.

Tabelle 7.

Präparat Nr. 5, 168 Stunden bei 750° C getempert. *Cu-K*-Strahlung, 23 Kilovolt, 21 Milliamp., 1 Stunde belichtet, Kameradurchmesser $2r = 57{\cdot}3$ mm, Stäbchendicke $s = 0{\cdot}8$ mm.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d - s$	Winkel unkorrigiert	Korrigierte Winkel nach dem *Ag*-Film	Δ für die Bezugslinien	Δ für Präp. 5	Korrigierte Winkel für Präp. 5	Bemerkungen
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	m.	26·0	13·00	—	—		12·68	
2	m.	27·5	13·75	13·43	— 0·32		13·43	
3	schw.	29·4	14·70	—	—		14·38	
4	st.	30·5	15·25	14·91	— 0·29		14·93	
5	st.	32·8	16·40	15·96	— 0·34	— 0·32	16·08	$= 3\alpha$ *CaO*
6	m.	33·2	16·60	16·31	— 0·29		16·28	unbekannt
7	schw.	35·0	17·50	—	—		17·18	unbekannt
8	s. schw.	35·7	17·85	—	—		17·53	
9	schw.	36·9	18·45	—	—		18·14	
10	schw.	37·8	18·90	—	—		18·59	$= 4\alpha$ *CaO*
11	schw.	39·0	19·50	liegt auf 3α *Ag*			19·19	
12	schw.	39·9	19·95	—	—		19·64	
13	s. st.	41·9	20·95	20·63	— 0·32	— 0·31	20·64	
14	s. schw.	43·7	21·85	—	—		21·54	
15	m.	45·2	22·60	—	—		22·29	
16	m.	46·3	23·15	22·79	— 0·36		22·84	
17	schw.	48·6	24·30	—	—		24·00	
18	m.	50·3	25·15	24·89	— 0·26	— 0·30	24·85	
19	m.	51·4	25·70	25·39	— 0·31		25·40	
20	st.	53·8	26·90	—	—	— 0·29	26·61	
21	schw.	54·4	27·20	26·90	— 0·30	— 0·29	26·91	$= 8\alpha$ *CaO*
22	schw.	57·0	28·50	—	—	— 0·28	28·22	unbekannt
23	s. st.	57·9	28·95	überdeckt von 8β *Ag*		— 0·28	28·67	
24	schw.	60·3	30·15	—	—	— 0·27	29·88	
25	schw.	61·6	30·80	—	—	— 0·27	30·53	
26	m.	63·2	31·60	31·36	— 0·24	— 0·26	31·34	
27	s. schw.	64·6	32·30	—	—	— 0·26	32·04	
28	s. schw.	66·2	33·10	—	—	— 0·26	32·84	
29	m.	69·3	34·65	überdeckt von 11β *Ag*		— 0·25	34·40	
30	m.	73·4	36·70	überdeckt von 12β *Ag*		— 0·25	36·45	unbekannt
31	schw.	75·5	37·75	—	—	— 0·24	37·51	
32	m.	77·4	38·70	—	—	— 0·24	38·46	
33	m.	79·5	39·75	39·50	— 0·25	— 0·24	39·51	
34	schw.	82·7	41·35	—	—	— 0·24	41·11	
35	m.	85·6	42·80	—	—		42·57	
36	schw.	88·5	44·25	—	—		44·02	
37	schw.	90·4	45·20	—	—		44·97	
38	schw.	92·0	46·00	—	—	— 0·23	45·77	$= 20\alpha$ *CaO*
39	m.	95·5	47·75	47·52	— 0·23		47·52	
40	m.	97·5	48·75	—	—		48·52	unbekannt
41	m.	103·2	51·60	51.49	— 0.11		51·37	
42	schw.	105·3	52·65	—	—	— 0·22	52·43	
43	s. schw.	106·8	53·40	—	—	— 0·22	53·18	

Tabelle 8. Präparat Nr. 6, 184 Stunden bei 660° getempert. *Cu-K*-Strahlung, 23 Kilovolt. 21 Milliamp., 2 Stunden belichtet, Kameradurchmesser $2r = 57{\cdot}3$ mm, Stäbchendicke $s = 0{\cdot}8$ mm.

Nr. der Linie	Intensität geschätzt	$2d - s$	Winkel unkorrigiert	*CaO* $h^2+k^2+l^2$	*CaO* Intensität geschätzt	*CaO* Winkel berechnet	Δ *CaO*	Δ für alle Linien	Winkel korrigiert Präp. 6 Restlinien	Bemerkung
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	m.	28·9	14·45	3 β	m.	14·51	+ 0·06			
2	s. st.	32·0	16·00	3 α	s. st.	16·12	+ 0·12			
3	schw.	33·4	16·70	4 β	schw.	16·81	+ 0·11			
4	s. st.	37·15	18·58	4 α	s. st.	18·69	+ 0·11			
5	s. schw.	39·1	19·55	—	—	—	—		19·67	= $CaCO_3$ (φ_{korr}=19
6	schw.	41·15	20·58	—	—	—	—		20·70	unbekannt
7	s. schw.	43·2	21·60	—	—	—	—	+ 0·12	21·72	= $CaCO_3$ (φ_{korr}=21
8	s. schw.	45·6	22·80	—	—	—	—		22·92	unbekannt
9	schw.	47·3	23·65	—	—	—	—		23·77	= $CaCO_3$ (φ_{korr}=23
10	m.	48·0	24·00	8 β	m.	24·15	+ 0·15			
11	schw.	50·7	25·35	—	—	—	—		25·47	unbekannt
12	s. st.	53·65	26·83	8 α	s. st.	26·95	+ 0·12			
13	m. —	57·1	28·55	11 β	m. —	28·67	+ 0·12	+ 0·13		
14	m. —	60·1	30·05	12 β	m. —	30·07	+ 0·02	+ 0·14		
15	st.	64·0	32·00	11 α	st.	32·14	+ 0·14	+ 0·15		
16	st.	67·1	33·55	12 α	st.	33·73	+ 0·18	+ 0·16		
17	s. schw.	70·4	35·20	16 β	s. schw.	35·35	+ 0·15	+ 0·18		
18	s. schw.	72·7	36·35	—	—	—	—	+ 0·18	36·53	unbekannt
19	s. schw.	75·7	37·85	—	—	—	—	+ 0·19	38·04	unbekannt
20	s. schw.	77·9	38·95	19 β	s. schw.	39·09	+ 0·14			
21	m. +	79·3	39·65	16 α	m. +	39·87	+ 0·22			
22	s. schw.	80·2	40·10	20 β	s. schw.	40·30	+ 0·20			
23	m.	88·25	44·13	19 α	m.	44·31	+ 0·18			
24	schw. —	89·8	44·90	24 β	schw. —	45·12	+ 0·22			
25	st.	91·2	45·60	20 α	st.	45·78	+ 0·18	+ 0·20		
26	s. schw.	94·7	47·35	—	—	—	—		47·55	= $CaCO_3$ (φ_{korr}=47
27	s. s. schw.	97·1	48·55	27 β	s. s. schw.	48·72	+ 0·17			
28	st. +	103·05	51·53	24 α	st. +	51·73	+ 0·20			
29	s. schw.	106·2	53·10	—	—	—	—		53·30	= $CaCO_3$ (φ_{korr}=53
30	s. schw.	109·6	54·80	32 β	s. schw.	54·90	+ 0·10	+ 0·19		
31	m. +	112·35	56·18	27 α	m. +	56·37	+ 0·19	+ 0·19		
32	schw.	117·4	58·70	35 β	schw.	58·83	+ 0·13	+ 0·17		
33	schw.	120·1	60·05	36 β	schw.	60·20	+ 0·15	+ 0·16		
34	st.	129·5	64·75	32 α_1	st.	64·89	+ 0·14	+ 0·14		
35	s. schw.	129·9	64·95	32 α_2	s. schw.	65·20	+ 0·25	+ 0·14		
36	schw.	132·2	66·10	40 β	schw.	66·16	+ 0·06	+ 0·14		
37	st. +	142·2	71·10	35 α_1	st.	71·26	+ 0·16	+ 0·16		
38	schw.	143·2	71·66	35 α_2	m.	71·69	+ 0·03	+ 0·16		
39	s. st.	147·3	73·65	36 α_1	s. st.	73·83	+ 0·18	+ 0·18		
40	m. —	148·5	74·25	36 α_2	m. +	74·33	+ 0·08	+ 0·18		

Die Möglichkeit der Bildung von Tricalciumsilicat $3\,CaO.SiO_2$ besteht ebenfalls, doch wurde der Frage hier nicht weiter nachgegangen. Mit den stärkeren $CaCO_3$-Linien stimmt keine der Restlinien des Präparats Nr. 5 mehr überein.

Für die Präparate Nr. 2 bis 4 wurde die Deutung der nicht dem Wollastonit angehörenden Linien als CaO-Linien schon mitgeteilt.

Die mikroskopische Untersuchung des bei 1000° C hergestellten β-$CaSiO_3$ ergab eine Korngrösse der Kristalle von 2 bis 4 μ. Die Brechungsindices lagen zwischen 1·6122 und 1·6363 in Übereinstimmung mit den Angaben von G. A. Rankin[1]).

Zusammenfassung.

Die Deutung der Röntgenaufnahmen zeigt, dass Wollastonit sich bei der Temperatur von 660° C aus CaO und SiO_2 noch nicht bildet, wenigstens im Laufe von 184 Stunden noch nicht in röntgenographisch nachweisbaren Mengen. Bei dieser Temperatur spaltet sich nur $CaCO_3$ in CaO und CO_2. Geringe Mengen von $CaCO_3$ verbleiben noch, die wohl durch längeres Tempern noch entfernt werden können. Unbekannte Linien deuten auf Bildung eines weiteren Reaktionsproduktes, möglicherweise Ortho- oder Trisilicat.

Bei 750° C ist alles $CaCO_3$ gespalten. Es wird fast restlos Wollastonit gebildet. Es bleiben einige unbekannte, mittelstarke und schwache Linien, die nicht zu deuten sind, aber auch nicht mehr mit denen des Reaktionsproduktes bei 660° C übereinstimmen.

Oberhalb 750° C bildet sich fast ausschliesslich Wollastonit. Spuren von CaO sind bis 890° C noch festzustellen, die aber durch Verlängerung des Temperns, wie die Versuche bei 825° C zeigen, verbraucht werden können. Bei 1000° C ist die Umsetzung vollständig.

Die Reaktion geht bei unseren Versuchsbedingungen in der Art vor sich, dass Wollastonit erst nach der thermischen Dissoziation des $CaCO_3$ aus CaO und SiO_2 gebildet wird, nicht etwa, dass die Kieselsäure das CO_2 austreibt und dadurch die Reaktion eingeht. Der Grund hierfür muss darin gesucht werden, dass die Reaktionsträgheit der trockenen Gemenge erst durch solche Temperaturen überwunden wird, bei denen $CaCO_3$ unter unseren Versuchsbedingungen bereits in CaO und CO_2 zerfallen ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung stimmen sehr gut mit denen von W. Jander (loc. cit.) überein. Jander bestimmte den merklichen

[1]) G. A. Rankin, Z. anorg. Ch. **92**, 213. 1915.

Reaktionsbeginn $CaCO_3 - SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$ zu etwa 700° C mit Hilfe des CO_2-Druckes. Die Röntgenuntersuchung kommt für die Reaktion $CaO - SiO_2 = CaSiO_3$ auf das Temperaturintervall 660° bis 750° C. Es konnte auf röntgenographischem Wege gezeigt werden, dass sich tatsächlich β-$CaSiO_3$ (Wollastonit) bildet, und dass durch die Verlängerung der Temperungszeit eine quantitative Umsetzung erzielt wird. Hierdurch lässt sich die niedrigste, unter den Versuchsbedingungen mögliche Reaktionstemperatur ermitteln, die vor allem für die Fragen der Gesteinsmetamorphose wichtig erscheint.

Zum Schluss ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt meinen allerherzlichsten Dank zu sagen für die gastliche Aufnahme, die ich in seinem Institut gefunden habe, für die Anregung und das allzeit grosse Interesse an den Untersuchungen und die Förderung, die er meinen Arbeiten hat angedeihen lassen.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität.
11. September 1931.

Abschätzung von Molekülgitterabständen aus Resonanzkräften.

Von

E. Cremer und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 6. 9. 31.)

Die Gleichgewichtslage der Moleküle im Gitter ergibt sich nach LONDON aus einem Anziehungspotential der Form $\frac{C}{R^6}$ und einem Abstossungspotential, das von der quantenmechanischen Resonanz herrührt. Wenn man die Differenz der beiden Potentiale gleich der Sublimationswärme (bzw. Gitterenergie) setzt und die Resonanzkräfte aus optischen Daten approximiert, können die Abstände einiger einfachster Molekülgitter (H_2, HCl, HBr, HJ) mit brauchbarer Annäherung berechnet werden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat F. LONDON[1]) die Sublimationswärmen einiger einfacher Molekülgitter berechnet unter Zugrundelegung seiner Theorie der VAN DER WAALSschen Kräfte, die eine Verallgemeinerung der von S. C. WANG[2]) abgeleiteten Wechselwirkung polarisierbarer Teilchen darstellt. Diese hat die Form eines Anziehungspotentials, das nach der sechsten Potenz der Entfernung abfällt:

$$\varphi = -\frac{C}{R^6}, \tag{1}$$

ein Gesetz, das natürlich nur für grössere Entfernungen Geltung beansprucht, aber im Abstand benachbarter Moleküle eines Gitters bereits hinreichend erfüllt sein soll. LONDON hat die Sublimationswärmen der Molekülgitter einer Reihe von Verbindungen berechnet unter der Voraussetzung, dass es sich durchweg um flächenzentrierte Gitter handelt und das Abstossungspotential so steil abfällt, dass es in der Gleichgewichtslage verschwindend klein ist, und somit die Sublimationswärme als voller Betrag des Anziehungspotentials betrachtet werden kann. Ferner hat er eine Abschätzung von C aus der Polarisierbarkeit α der Moleküle und deren Ionisierungsspannung J im Sinne der Beziehung $C = \alpha^2 J$ eingeführt. Die Sublimationswärme ergibt sich durch Summierung der Werte von $\frac{C}{R^6}$ über alle Molekülpaare des Gitters unter Zugrundelegung des empirischen Gitterabstands.

[1]) F. LONDON, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1930. [2]) S. C. WANG, Physikal. Z. **28**, 663. 1927.

Die nicht näher behandelte Abstossung wird ihrer Natur nach auf Austauschkräfte zurückgeführt von der Art, wie sie zwischen zwei antisymmetrisch gekoppelten Wasserstoffatomen wirkt und damit die Erwartung eines im wesentlichen exponentiellen und daher sehr steilen Abfalls begründet.

Das Interesse, das die quantitative Erfassung der zwischen Atomen und Molekülen wirkenden Resonanzkräfte durch die Weiterführung der von F. London stammenden Ansätze[1]) für die Erkenntnis der chemischen Elementarprozesse gewonnen hat, weckt das Bedürfnis, diese Abstossungskräfte so genau wie möglich zu betrachten und auf diese Weise aus den Eigenschaften des kondensierten Zustands Anhaltspunkte über diese Kräfte zu erhalten. In einer früheren Mitteilung[2]) haben wir bereits untersucht, wie weit die Resonanzkräfte für die Verschiebung der Raman-Linien bei Kondensation eine Erklärung zu geben vermögen. Die dort angestellten Berechnungen, auf deren Ergebnis wir übrigens noch kurz zurückkommen werden, führen wir hier fort, um die Abstände abzuschätzen, auf die sich die Moleküle im Gitter nähern.

Wir wenden uns nun zunächst dem Gitter von festem Wasserstoff als dem einfachsten Beispiel zu und betrachten, indem wir von der Rotation der Moleküle vorläufig absehen, die Lagen der Moleküle im Minimum der potentiellen Energie. Man findet dann die Lage der Atome unter Zugrundelegung der Raumgruppe T_4, indem man die Atome auf den trigonalen Achsen so anordnet, dass die Molekülmitten ein flächenzentriertes Gitter bilden. Die Moleküle haben dann zwölf gleichwertige Nachbarn im Abstand R von den Molekülmitten mit je vier verschiedenen H—H-Abständen r_1, r_2, r_3 und r_4. Die Gesamtenergie von zwei benachbarten Molekülen ist dann nach London (unter Vernachlässigung der „Coulombschen Glieder"):

$$\left.\begin{aligned} W = V\overline{(\alpha_1+\alpha_2)^2+(\beta_1+\beta_2)^2+(\gamma_1+\gamma_2)^2+(\alpha_1+\alpha_2)(\beta_1+\beta_2)} \\ +(\alpha_1+\alpha_2)(\gamma_1+\gamma_2)+(\gamma_1+\gamma_2)(\beta_1+\beta_2), \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

wobei $\alpha_1=\alpha_2=2d$ (d = Dissoziationswärme pro Molekül) ist. $\beta_1=f(r_1)$, $\beta_2=f(r_2)$, $\gamma_1=f(r_3)$, $\gamma_2=f(r_4)$. Da α_1 und α_2 die übrigen Glieder weit überragen, kann man Gleichung (2) in der vereinfachten Form schreiben

$$W = \alpha - \frac{1}{2}(\beta+\gamma), \quad (3)$$

[1]) F. London, Probleme der modernen Physik. Sommerfeld-Festschrift, S. 104. S. Hirzel, Leipzig 1928. H. Eyring und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) 12, 279. 1931. [2]) E. Cremer und M. Polanyi, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 770. 1931.

wobei $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$, $\beta = \beta_1 + \beta_2$, $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$. Man sieht, dass sich über das Anziehungspotential zweier getrennter Moleküle bei gegenseitiger Annäherung ein Abstossungspotential

$$\frac{1}{2}(\beta + \gamma) = \chi \tag{4}$$

überlagert. Zur Berechnung der Einzelpotentiale benutzt man die von Morse aufgestellte Gleichung

$$\varepsilon = d\,(2e^{-k(r-r_0)} - e^{-2k(r-r_0)}), \tag{5}$$

wobei sich das zweite (quadratische) Glied vernachlässigen lässt, da $r \gg r_0$. Ferner lassen sich die vier Potentiale als Funktion des Molekülmittenabstands R ausdrücken, indem man näherungsweise setzt:

$$r_1 = \varkappa_1 R,\ r_2 = \varkappa_2 R$$

usf., also

$$\beta_1 = 2\,de^{-k(\varkappa_1 R - r_0)} \tag{6}$$

usw. Das Potential χ hat nur für die zwölf nächsten Nachbarn einen messbaren Wert. Für die übernächsten Nachbarn, die sich in der Entfernung $\sqrt{2}R$ befinden, ist wegen des exponentiellen Abfalls von χ die Wechselwirkung bereits Null. In der in (6) ausgedrückten Beziehung ist d die Dissoziationswärme pro Molekül in Kilogrammcalorien (für H_2: $107{\cdot}6/N_L$; $N_L = 6{\cdot}07 \cdot 10^{23}$). Betrachtet man 1 Mol H_2, so ist das auf das Mol bezogene Potential

$$X = \Sigma\chi, \tag{7}$$

wobei über χ so oft zu summieren ist, wie der Molekülabstand R in einem Kristall, der N_L Moleküle enthält, vorkommt. 1 Molekül ist von zwölf solchen Abständen umgeben. Da aber jedes der umgebenden Moleküle wieder als Zentralatom gedacht werden kann, wird jeder Molekülabstand doppelt gezählt; es sind also insgesamt im Mol $\frac{N_L \cdot 12}{2}$ Abstände R vorhanden:

$$X = N_L \cdot 6\chi. \tag{8}$$

Das Anziehungspotential soll nach London die Form haben:

$$\varphi_{(r)} = -\frac{C}{r^n};\quad n = 6. \tag{9}$$

Dieses Potential ist erst etwa vom Abstand $2R$ ab zu vernachlässigen. Es müssen also entsprechend den in diesem Intervall liegenden vier verschiedenen Abständen im Gitter vier verschiedene Potentiale berücksichtigt werden:

$$\varphi_{(r_1)},\quad \varphi_{(r_2)},\quad \varphi_{(r_3)},\quad \varphi_{(r_4)},$$

wobei von den Nachbarmolekülen eines jeden Moleküls 12 den Abstand $r_1 = R$, 6 den Abstand $r_2 = \sqrt{2}\,R$, 24 den Abstand $r_3 = \sqrt{3}\,R$ und 12 den Abstand $2R$ haben. Es ist dann das molare Anziehungspotential:

$$\Phi = \frac{N_L}{2}\left(12\,\varphi_{(r_1)} + 6\,\varphi_{(r_2)} + 24\,\varphi_{(r_3)} + 12\,\varphi_{(r_4)}\right). \tag{10}$$

Führt man nun analog zu (8) die Grösse

$$\varphi = \frac{\Phi}{N_L \cdot 6} \tag{11}$$

ein, so kann diese als Anziehungspotential pro Bindung gelten. Es ist nach (9), (10) und (11):

$$\varphi = \frac{C}{r_1^n} + \frac{1}{2}\frac{C}{r_2^n} + 2\frac{C}{r_3^n} + \frac{C}{r_4^n}. \tag{12}$$

Durch Einführen der obigen Werte für R erhält man

$$\varphi = \frac{C}{R^n}\left(1 + \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{6} + 2\cdot\frac{1}{27} + \frac{1}{64}\right) = 1{\cdot}15\,\varphi_{(R)}. \tag{12a}$$

Eine Summierung über das ganze Gitter würde [vgl. London[1]), S. 239] $\varphi = 1{\cdot}23\,\varphi_{(R)}$ ergeben.

Zu dem in der Bindung vorhandenen Anziehungspotential $\varphi_{(R)}$ kommt also durch Berücksichtigung der übrigen Moleküle des Gitters noch eine Korrektur im Betrag von 23 % hinzu. Die Korrektur, die die Kraftwirkung mit Rücksicht auf diesen peripheren Teil erleidet, ist noch kleiner, weil die Ableitung dieses Potentialanteils dem grösseren Abstand entsprechend verkleinert ist. Innerhalb der Näherung, die wir hier erzielen wollen, kann man jedenfalls so rechnen, als ob sich die peripheren Kräfte ganz zu der Bindungskraft hinzuaddieren, wobei wir aber nach dem dritten Glied abbrechen.

Die Kraft, die 2 benachbarte Moleküle zu nähern bestrebt ist, ist dann

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\varphi}{\partial r} &= \frac{n}{r_1}\varphi_{(r_1)} + \frac{1}{2}\frac{n}{r_2}\varphi_{(r_2)} + 2\frac{n}{r_3}\varphi_{(r_3)} + \frac{n}{r_4}\varphi_{(r_4)} \\ &= \left(1 + \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{8} + 2\cdot\frac{1}{\sqrt{3}}\cdot\frac{1}{27} + \frac{1}{2}\frac{1}{64}\right)\frac{n}{R}\varphi_{(R)} = 1{\cdot}1\,\frac{n}{R}\varphi_{(R)}.\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Um der Unsicherheit zu entgehen, die in dem Londonschen Ansatz $C = \alpha^2 J$ enthalten ist, wollen wir $\varphi_{(R)}$ aus der empirisch zu be-

[1]) F. London, Z. physikal. Ch. (B) 11, 222. 1930.

stimmenden Sublimationswärme S[1]) berechnen, die sich als Differenz des Anziehungs- und Abstossungspotentials ergibt:

$$S = \Phi - X, \tag{14}$$

und nach (8) und (11):

$$S = N_L 6\,(\varphi - \chi) = N_L 6\,(1{\cdot}23\,\varphi_{(R)} - \chi). \tag{15}$$

Durch Gleichsetzung der Anziehungs- und Abstossungskräfte erhält man ferner

$$\frac{\partial \chi}{\partial R} = 1.1\,\frac{n}{R}\,\varphi_{(R)}. \tag{16}$$

$\varphi_{(R)}$ aus (16) in (15) eingesetzt, ergibt:

$$S = N_L 6\left(\frac{1{\cdot}23}{1{\cdot}1}\cdot\frac{R}{n}\cdot\frac{\partial \chi}{\partial R} - \chi\right). \tag{17}$$

Führt man nun χ als Funktion von R ein [Gleichung (5)] und setzt $d \cdot N_L = D$, so ist:

$$\left.\begin{aligned} S = 6D[&(f_1 - 1)\,e^{-k(\varkappa_1 R - r_0)} + (f_2 - 1)\,e^{-k(\varkappa_2 R - r_0)} \\ &+ (f_3 - 1)\,e^{-k(\varkappa_3 R - r_0)} + (f_4 - 1)\,e^{-k(\varkappa_4 R - r_0)}], \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

wobei $f_1 = \varkappa_1 \cdot k \cdot 1{\cdot}1\,\dfrac{R}{n}$ usw. k, D und r_0 sind spektroskopisch bestimmbare Grössen. Es wurde für H_2 eingesetzt: $k = 2$, $D = 107{\cdot}6$, $r_0 = 0{\cdot}76$[2]). $S\,(= 0{\cdot}415$ kcal/Mol)[3]) ist aus thermischen Messungen bekannt. $\varkappa$ ergibt sich aus der Stereometrie des Gitters.

Die Gleichung lässt sich durch sukzessive Approximation für R auflösen. Sie ist erfüllt für den Wert $R = 5{\cdot}1$. Bei diesem Abstand ist für die $\varkappa$ zu setzen:

$$\varkappa_1 = 1{\cdot}06,\ \varkappa_2 = 0{\cdot}95,\ \varkappa_3 = 0{\cdot}94,\ \varkappa_4 = 1{\cdot}06.$$

---

[1]) Eigentlich handelt es sich hier um die Gitterenergie, die nur näherungsweise mit der Sublimationswärme übereinstimmt (siehe weiter unten). [2]) Diese und die bei den Halogenwasserstoffen benutzten spektroskopischen Daten sind der in der Arbeit von H. Eyring (J. Am. chem. Soc. **53**, 2537. 1931) gegebenen Tabelle (S. 2545) entnommen. [3]) Die Angabe dieser Zahl verdanken wir Herrn Prof. F. Simon. Die Sublimationswärme des festen Wasserstoffs wurde von F. Simon (Z. Physik **15**, 307. 1923) aus den am flüssigen Wasserstoff gemessenen Daten (F. Simon und F. Lange, Z. Physik **15**, 312. 1923) zu 0·183 kcal berechnet. Für die obige Überlegung ist die Gitterenergie ruhend gedachter Moleküle einzusetzen, also der Wert noch um die Nullpunktsenergie zu erhöhen. Letztere berechnet sich nach Debye zu $\frac{9}{8}\cdot R\Theta = 0{\cdot}232$ $(\Theta = 91)$. Es ergibt sich also $S = 0{\cdot}415$ kcal Mol.

Der aus der Dichte ($s = 0{\cdot}0763$)[1]) berechnete Abstand ist

$$R = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 2{\cdot}016}{6{\cdot}07 \cdot 10^{23} \cdot 0{\cdot}0763}} = 4{\cdot}0\,\text{Å}.$$

Die Annahme eines Kräftespiels zwischen einer exponentiell abfallenden Resonanzabstossung und einer mit der siebenten Potenz fallenden Anziehung führt also zu einem Ergebnis, das der Erfahrung annähernd entspricht. Allerdings liegt die Abweichung jenseits der Ungenauigkeit, die in den hier ausdrücklich gemachten Vernachlässigungen enthalten ist. Es müssen entweder für die Abstossung oder für die Anziehung die Ansätze modifiziert werden.

In der Anziehungskraft würde eine Erhöhung des Wertes von n ausgleichend wirken. Doch möchten wir davon absehen, da dann die Sublimationswärme stets als kleine Differenz eines sehr grossen Anziehungspotentials und eines fast ebenso grossen Abstossungspotentials zu betrachten wäre, was schon deswegen unwahrscheinlich ist, weil dann die nach London berechnete Sublimationswärme, bei der das Abstossungspotential vernachlässigt wird, grössenordnungsmässig zu hoch herauskommen müsste.

Eher ist anzunehmen, dass das Abstossungspotential rascher als hier angenommen, abfällt. Eine Erhöhung des Exponenten k von 2 auf 2·7 würde bereits den aus der Dichte bestimmten Molekülabstand ergeben. Eine solche Annahme schwächerer Resonanzkräfte bei grossen Abständen würde allerdings den lockernden Einfluss der Nachbarmoleküle auf die Bindung eines Moleküls, den wir in unserer vorangegangenen Notiz[2]) betrachtet haben, noch weiter in solchem Masse abschwächen, dass er keinesfalls die Verschiebung der Raman-Frequenzen bei der Kondensation erklären könnte.

Wir wollen weiter versuchen, dieselbe Überlegung auf die Halogenwasserstoffe auszudehnen, obwohl sie hier wegen der verschiedenen Art der Valenzelektronenterme (s und p) mit einer wesentlichen Unsicherheit behaftet ist.

Ordnet man die Chlorwasserstoffmoleküle in einem flächenzentrierten Gitter so an, dass die *Cl*-Atome in den Gitterpunkten sitzen, so erhält man zwei verschiedene, energetisch nicht gleichwertige

[1]) Gemessen von J. Dewar (Pr. Roy. Soc. **73**, 251. 1904). Setzt man statt dessen den von F. Simon, M. Ruhemann und W. A. M. Eduards aus der von ihnen gemessenen Schmelzkurve unter Benutzung der Schmelzwärme berechneten Wert $s = 0{\cdot}0867$ ein, so ergibt sich für den Abstand 3·8 Å. [2]) Cremer und Polanyi, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 770. 1931.

Gruppen von Nachbaratomen[1]). Hierbei treten sechs verschiedene Abstände $r_1, r_2, \ldots$ auf, die folgendermassen zugeordnet sind:

Abstand zwischen	$Cl(1)-Cl(2)$	$H(1)-H(2)$	$H(1)-Cl(2)$	$Cl(1)-H(2)$
1. Gruppe	r_1	r_2	r_4	r_6
2. Gruppe	r_1	r_3	r_5	r_6

Bei dieser Stellung der Moleküle lässt sich keine Gleichgewichtslage finden, da die Potentiale und die Differentialquotienten des Potentials bei Gruppe 1 und bei Gruppe 2 verschieden sind. Man kann die beiden Kräfte gegeneinander abgleichen, wenn man die Moleküle in Richtung der trigonalen Achse (Richtung der Verbindungslinie der Atome) entsprechend verschiebt: Abstand des Chlors vom Gitterpunkt des flächenzentrierten Gitters 0·54 Å, Abstand des Wasserstoffs 0·74 Å. Es treten dann acht verschiedene Abstände auf, die sich so kombinieren, dass wieder zwei verschiedene Gruppen von Nachbaratomen auftreten.

Wir haben nun drei Ausdrücke gegeneinander abzugleichen. Es muss sein [nach (18)]:

$$\left.\begin{aligned}\frac{S}{6} &= D_{HCl}(f_1-1)\,e^{-k(\varkappa_1 R-r_{HCl})}+D_{HCl}(f_2-1)\,e^{-k(\varkappa_2 R-r_{HCl})}\\ &+D_{Cl_2}(f_3-1)\,e^{-k(\varkappa_3 R-r_{Cl_2})}+D_{H_2}(f_4-1)\,e^{-k(\varkappa_4 R-r_{H_2})}.\end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

wobei die rechte Seite invariant sein muss gegen eine Vertauschung der zur Gruppe 1 gehörigen $\varkappa$ mit den zur Gruppe 2 gehörigen $\varkappa'$. Es wurden folgende Werte eingesetzt:

$$\begin{array}{llll} r_{HCl}=1{\cdot}28, & r_{Cl_2}=1{\cdot}74, & r_{H_2}=0{\cdot}76 & \\ D_{HCl}=105{\cdot}7, & D_{Cl_2}=58{\cdot}8, & D_{H_2}=107{\cdot}6 & k=2 \quad S=5{\cdot}1\,[2]). \end{array}$$

Die Gleichung ist für den Abstand 4·1 Å erfüllt. Die entsprechenden $\varkappa$ sind:

Gruppe 1	$\varkappa_1=1{\cdot}16$	$\varkappa_2=0{\cdot}89$	$\varkappa_3=0{\cdot}91$	$\varkappa_4=1{\cdot}19$
Gruppe 2	$\varkappa_1'=0{\cdot}85$	$\varkappa_2'=1{\cdot}12$	$\varkappa_3'=1{\cdot}13$	$\varkappa_4'=0{\cdot}88$

In analoger Weise wurden die Abstände für das Gitter des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs ermittelt.

In der folgenden Tabelle sind die nach der hier entwickelten Rechnung theoretisch gefundenen Abstände den aus der gemessenen Dichte (bei 0° abs.) bestimmten gegenübergestellt:

[1]) Diese Anordnung ist der Berechnung in unserer früheren Arbeit (loc. cit.) zugrunde gelegt, weshalb dort auch nur sechs Nachbarn zu berücksichtigen waren.
[2]) Vgl. F. London, loc. cit., Tabelle S. 240. Die durch Berücksichtigung der Nullpunktsenergie (vgl. Anm. 3, S. 439) hinzutretende Korrektur ($\sim 0{\cdot}3$ kcal) wurde hier vernachlässigt.

	Abstand in Å theoretisch	Abstand in Å aus Dichte	r_0
H_2	5·1	4·0	0·76
HCl	$>4·1$	3·8	1·28
HBr	$>4·2$	4·1	1·42
HJ	$>4·4$	4·4	1·62

Die bei den Werten von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff angebrachten Ungleichheitszeichen sollen andeuten, dass unsere Rechnung, die sämtliche Elektronen als S-Elektronen betrachtet, zu einer Unterschätzung des Abstossungspotentials führt. Auch bei diesen Substanzen haben wir also eine Überschreitung der theoretisch berechneten Gleichgewichtslage, die nicht geringer sein dürfte als bei Wasserstoff. Die von uns unberücksichtigt gelassene Rotation würde in allen Fällen zu einer weiteren Erhöhung des theoretischen Wertes des Abstands führen. Im gleichen Sinne würde sich auch die Berücksichtigung des Dipolmoments der Halogenwasserstoffe auswirken.

Es ergibt sich also auch an dem Beispiel der Halogenwasserstoffe, dass die hier versuchte Abschätzung der Molekülabstände zwar annähernd richtige Resultate liefert, dass aber eine Abweichung vorliegt, die darauf hinweist, dass die Abstossungskräfte in Wirklichkeit kleiner sind.

Wir haben in der Tabelle als dritte Spalte den Gang des innermolekularen Abstands (r_0) mitaufgenommen, um zu zeigen, dass der innermolekulare Abstand auf das Doppelte wachsen kann, ohne dass der zwischenmolekulare Abstand dadurch berührt wird, und dass dies von unserer Näherung richtig erfasst wird.

Anmerkung bei der Korrektur: Herr Eyring hatte die Freundlichkeit uns mitzuteilen, dass auch er die Berechnung der molekularen Abstände beabsichtigt. Aus dem inzwischen bekanntgewordenen Auszug der Arbeit von H. Eyring und I. C. Slater[1]) geht hervor, dass das Problem von ihm in einer anderen Weise aufgenommen wurde. Man wird die endgültige Veröffentlichung abwarten müssen um unsere Ergebnisse mit den dortigen zu vergleichen.

[1]) H. Eyring und I. C. Slater, Symposium der Am. chem. Soc. vom 1. September 1931.

Photochemische Kinetik des Chlorknallgases.

Bildung von Chlorwasserstoff bei Absorption des Lichtes im Bandengebiet des Chlors.

Von

Eduard Hertel

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 29. 9. 31.)

Bei Absorption des Lichtes im Bandengebiet des Chlors findet keine Dissoziation der Chlormoleküle, sondern nur eine Anregung statt. Trotzdem reagiert das so belichtete Chlor mit Wasserstoff mit einer Quantenausbeute, die zumindest gleich dem zehnten Teil der Quantenausbeute bei Einstrahlung von Licht ist, das im Kontinuum absorbiert wird. Das kinetische Gesetz ist jedoch ein anderes. Es wurde auf Grund der Versuche empirisch aufgestellt und durch ein Reaktionsschema gedeutet, das an Stelle der Dissoziation der Chlormoleküle als primären Elementarakt Anregung der Chlormoleküle und nachfolgende Bildung von Chlor- bzw. Wasserstoffatomen durch Stösse der angeregten Chlormoleküle mit Wasserstoff-, Chlor- und Chlorwasserstoffmolekülen setzt.

Einleitung.

Vor einiger Zeit haben Bodenstein und Unger[1]) die photochemische Kinetik des Chlorknallgases erneut einer Untersuchung unterworfen, bei der möglichst weitgehende Freiheit des Reaktionsgemisches von Sauerstoff angestrebt wurde. Die Befreiung des Wasserstoffs von Sauerstoff gelang durch Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium, die des Chlors durch sorgfältiges Vakuumfraktionieren innerhalb der Apparatur. Bei Verwendung des Lichtes einer Nitralampe, das ein Filter passierte, das nur kurzwellige, dem Kontinuum des Chlorspektrums angehörige Lichtarten durchliess, liessen sich die Beobachtungen an den Gemischen der sauerstofffreien Gase durch die einfache Gleichung:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [Cl_2]$$

darstellen. Der dieses Gesetz bedingende Reaktionsverlauf wird durch folgendes Schema gedeutet, dass die praktisch stattfindenden Vorgänge zusammenstellt:

[1]) Bodenstein und Unger, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 253. 1930.

1. $Cl_2 + E = 2Cl$,
2. $Cl + H_2 = HCl + H$,
3. $H + Cl_2 = HCl + Cl$,
6. $Cl + X = Y$.

Die letzte Zeile des Schemas symbolisiert den an den Chloratomen stattfindenden Kettenabbruch durch einen reaktionsfremden Stoff X, wahrscheinlich eine Siliciumverbindung.

Im Einklang mit den Ergebnissen der Bandenspektroskopie und dem auf thermodynamischem Wege von Wohl[1]) ermittelten Wert für die Dissoziationswärme des Chlors steht die Formulierung des primären Elementarvorgangs 1. Das im Kontinuum absorbierte Lichtquant spaltet die Chlormolekel in Atome. Was geschieht, wenn Chlorknallgas mit Licht bestrahlt wird, das im Bandengebiet des Chlors absorbiert wird? Gelegentliche Beobachtungen früherer Autoren (Padoa und Buttironi, Dhar) deuten darauf hin, dass auch in diesem Falle Chlorwasserstoffbildung stattfindet. Da jedoch langwelliges Licht jenseits der Konvergenzstelle Chlormoleküle nicht zu spalten vermag, muss in diesem Falle zumindest der erste Teilprozess ein anderer sein. Demnach ist auch ein anderes Bildungsgesetz zu erwarten. Die im folgenden mitgeteilten Versuche führen zur Aufstellung des kinetischen Gesetzes der Chlorknallgasreaktion bei Lichtabsorption im Bandengebiet des Chlors, es weicht in der Tat von dem Gesetz von Bodenstein und Unger im Kontinuum gänzlich ab, lässt sich hingegen deuten durch Ersetzen der primären Reaktion im Reaktionsschema der Autoren durch eine Anregung der absorbierenden Chlormoleküle, die infolge späterer Ereignisse zur Bildung von Wasserstoff- und Chloratomen führen.

Versuchsanordnung.

Um das Einschleppen von Fremdstoffen (Hahnfett, Metallchloride und dergleichen) in das Reaktionsgefäss vollständig zu vermeiden, wurde die Apparatur so durchkonstruiert, dass die Reaktionsgase auf ihrem Weg zum Reaktionsgefäss nur mit Wandungen aus Glas und Quarz in Berührung kamen. Im Gegensatz zu den Vorgängern wurde auf die Verwendung von Fetthähnen und Metallventilen in der Hauptapparatur grundsätzlich verzichtet. Regulierung und Absperrung der Gase erfolgte mit Hilfe von Abschmelzstellen, Ausfrierventilen und Glasventilen. Der Übergang vom Quarzteil (Reaktionsgefäss, Spiral-

[1]) K. Wohl und W. Kadow, Z. physikal. Ch. 118, 460. 1925.

manometer) zum gläsernen Teil der Apparatur bestand aus einem sehr langen Quarz-Glasschliff, dessen beide Schliffstücke äusserlich durch weissen Siegellack miteinander verkittet sind.

Das Prinzip der apparativen Anordnung von Bodenstein und Unger wurde beibehalten. Das Reaktionsgefäss bestand aus durchsichtigem Quarz, war 22 cm lang, 6 cm breit und etwa 2·5 cm tief, und hatte quaderförmige Gestalt. Es wurde senkrecht montiert, unten mit einem Bleiklotz beschwert und an der Zuführungskapillare aufgehängt. Diese führte einerseits zum Quarzspiralmanometer, andererseits über den Quarz-Glasschliff zu einem Glasventil, mit dessen kapillarem Teil sie verbunden ist. Der Ventilkörper steht in Verbindung mit einem Glasrohr, in das die kapillaren Teile von fünf Glasventilen einmünden, die mit den Vorratsgefässen für Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff-Sauerstoffgemische und mit der Pumpleitung verbunden sind. Die Bereitung der Gase geschah in gleicher Weise wie bei Bodenstein und Unger. Möglichst weitgehende Befreiung des Wasserstoffs und des Chlors von Sauerstoff wurde angestrebt.

Das Prinzip der Messung war das schon von Dux, Thon und Unger benutzte: In das Reaktionsgefäss wurden Chlor und Wasserstoff, eventuell auch Sauerstoff bzw. Wasserstoff-Sauerstoffgemisch je zu einem am Quarzmanometer abgelesenen Druck eingelassen. Dann wurde belichtet und danach Chlor und Chlorwasserstoff in flüssiger Luft ausgefroren. Der Druck des allein übrigbleibenden Wasserstoffs gab das Mass für den Umsatz.

Besonderer Wert wurde auf Konstanz der Temperatur während der Belichtung gelegt; deshalb wurde eine Vorrichtung gebaut, die gestattete, das Reaktionsgefäss abwechselnd in einen Lichtthermostat und ein Dewar-Gefäss mit flüssiger Luft einzutauchen. Die Temperatur der flüssigen Luft wurde mit einem mit Sauerstoff gefüllten Stock-Thermometer gemessen, das neben dem Reaktionsgefäss in das Bad eintauchte.

Die Belichtungsvorrichtung wurde von Unger unverändert übernommen. Über die von mir verwandten Lichtfilter sei folgendes bemerkt: Für die Versuche mit Licht, das im Kontinuum des Chlorspektrums absorbiert wird, wurde das von Unger gebrauchte Filter verwandt. Das Absorptionsspektrum — aufgenommen in einem Quarzspektrographen mit der Nitralampe der Apparatur — zeigt, dass das Filter gut durchlässig ist für den Spektralbereich von 4000 bis 4800 Å, und fast undurchlässig für Licht längerer Wellen. Für die Unter-

suchungen im Bandengebiet des Chlors eignete sich ein 4 mm starkes Filter GG 7 von Schott u. Gen., das für kurze Wellen bis etwa 4900 Å undurchlässig, für längere Wellen vollständig durchlässig ist. Die Grenze der Durchlässigkeit liegt also bei beiden Filtern bei 4800 bis 4900 Å, während die Bandenkonvergenzstelle des Chlorspektrums bei 4780 Å liegt.

Unter Verwendung der Kurve der Energieverteilung im Emissionsspektrum der Lampe und der von v. Halban und Siedentopf[1]) angegebenen Werte für die Absorptionskoeffizienten des Chlors für die Wellenlängen 4800, 4960 und 5090 Å ergibt sich, dass die von der Lampe ausgesandte und vom Chlor absorbierte Strahlungsenergie sich auf die Wellenlängenbereiche 4750 bis 4800 und 4800 bis 5150 Å verteilt wie 1 : 3. Nach den Angaben der Lieferfirma, die durch Spektralaufnahmen des Filters bestätigt wurden, fällt die Durchlässigkeit des Filters in der Nähe der Konvergenzstelle des Chlors ausserordentlich steil nach kürzeren Wellen ab. Setzt man für die Durchlässigkeitszahl des Filters bei 5090 Å $D=1$ (für diese und alle längeren Wellen ist das Filter praktisch vollkommen durchlässig), so ergibt sich für 4800 Å $D=0{\cdot}12$ (für 4360 Å $D<0{\cdot}0005$). Wir können mit Sicherheit angeben, dass die Durchlässigkeitszahl für das Gebiet 4800 bis 4750 Å kleiner als $0{\cdot}05$ und für das Gebiet unterhalb 4750 Å praktisch gleich Null ist. Hieraus ergibt sich, dass die vom Filter durchgelassene und vom Chlor absorbierte Energie sich auf die Wellenlängenbereiche diesseits und jenseits der Konvergenzgrenze so verteilt, dass weniger als 2% der gesamten absorbierten Strahlung auf das Licht des Chlorkontinuums entfällt. Da die Quantenausbeuten im Bandengebiet und im Kontinuum sich verhalten wie 1 : 7, so muss das vom Bandengebiet des Chlors absorbierte Licht für die Chlorwasserstoffbildung wirksam sein. In der Tat ergibt sich ein andersartiger kinetischer Verlauf, und wie in einer folgenden Arbeit gezeigt wird, ein anderer Temperaturkoeffizient für die Reaktion.

Ergebnisse der Versuche.

Dass die Chlorwasserstoffbildung bei Einstrahlung von Licht des Bandengebiets prinzipiell anders verläuft, als bei Einstrahlung von Licht des Kontinuums, geht in augenfälliger Weise aus einigen Versuchen hervor, die am gleichen Tage, unmittelbar hintereinander unter

[1]) v. Halban und Siedentopf, Z. physikal. Ch. **103**, 71. 1923.

gleichen Bedingungen und mit annähernd gleichen Mischungsverhältnissen ausgeführt wurden, zunächst unter Anwendung des gelben, danach unter Anwendung des blauen Filters. Die nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten k_M-Werte zeigen in Bestätigung der

Versuch 50. Filter GG 7, 4 mm, Blende 1. Temperatur 25°. Wasserstoff 309 mm reduziert, Chlor 317 mm reduziert.

Δt	H_2 [1]	Cl_2 [1]	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_M \cdot 10^6$	$k_H \cdot 10^9$
6	293	301	32	5·33	60	49
12	257	265	41	3·42	50	45
22	212	220	48	2·18	47	47
35	168	176	40	1·14	39	45
59	129	137	38·5	0·652	37	50
80	96	104	26·4	0·33	33	52
					Mittel:	48

Versuch 51. Filter blau, Blende 3 [2]). Temperatur 25°. Wasserstoff 305 mm reduziert, Chlor 313 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_M \cdot 10^6$
1	291	299	28	28	32
2·25	253	261	49	21·8	33
3·5	203	211	49·5	14·1	33
5	157	165	42·5	8·5	33
10	115	123	43	4·3	31
20	72	80	41·4	2·67	36

Versuch 42. Filter GG 7, 4 mm, Blende 1. Temperatur 25°. Wasserstoff 294 mm reduziert, Chlor 426 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_M \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^8$	$k_H \cdot 10^9$
5	272	405	42	8·54	77	19	50
8	228	360	47	5·75	70	20	50
13	182	314	48	3·65	64	20	51
20	136	268	42	2·10	58	21	51
30	99	231	33	1·10	48	21	48
60	66	198	33	0·54	42	21	47
						Mittel:	50

[1]) Hier und im folgenden bedeuten die in den Kolonnen unter H_2 bzw. Cl_2 angegebenen Werte die mittleren auf 0° C reduzierten Partialdrucke von Wasserstoff bzw. Chlor in dem betreffenden Δt Belichtungsintervall, angegeben in Millimeter *Hg*. Δt ist in Minuten angegeben. Δx bedeutet die auf 0° C reduzierte Abnahme des Wasserstoffpartialdrucks im Zeitintervall Δt. [2]) Blende 3 besitzt $^1/_4$ der Durchlässigkeit von Blende 1.

Versuch 43. Filter blau, Blende 3. Temperatur 25°. Wasserstoff 294 mm reduziert, Chlor 421 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_M \cdot 10^5$
3	261	388	41	22	22
3·5	201	328	54	15·4	23
4·5	153	280	43	9·55	22
7	111	238	40	5·56	21
16	68	195	45·3	2·83	21

Ungerschen Befunde sehr gute Konstanz bei Einstrahlung von kurzwelligem Licht, bei Einstrahlung von langwelligem Licht fallen sie von Messung zu Messung stark ab, im Verlauf eines normalen Versuchs um etwa 50%.

Arbeitet man mit grossem Chlorüberschuss, so lässt sich der Verlauf der Reaktion[1]) im langwelligen Licht durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot [H_2] \cdot [Cl_2]^2$$

darstellen, bei grossem Wasserstoffüberschuss annähernd durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot [H_2]^2 \cdot [Cl_2].$$

Als Beleg für die Gültigkeit der ersten Gleichung diene Versuch 42, in dessen Wiedergabe sich in der Spalte unter k_1 die nach dieser Gleichung berechneten Werte befinden. Ein Beispiel für die Anwendbarkeit der zweiten Gleichung bietet Versuch 46.

Versuch 46. Filter GG 7, 4 mm Blende 1. Temperatur 25°. Wasserstoff 616 mm reduziert, Chlor 142 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_M \cdot 10^6$	$k_2 \cdot 10^8$	$k_M \cdot 10^9$
7	598	124	36	5·14	69	117	69
15	558	84	45	3·00	64	115	72
20	522	48	26	1·3	52	100	67
30	500	26	18	0·6	46	92	65
						Mittel:	68

[1]) Als Mass für die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs $\frac{dx}{dt}$ ist die Abnahme des auf 0° C reduzierten Wasserstoffpartialdrucks in der Zeiteinheit (Minute) gewählt. Es ist also $\frac{d[HCl]}{dt} = 2\frac{dx}{dt}$.

Nun gelingt es nicht, den Verlauf der Versuche mit Gasgemischen, deren Zusammensetzung mehr oder weniger nahe am stöchiometrischen Verhältnis lag, durch eine Gleichung von der Form

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [Cl_2] \cdot \{[H_2] + n \cdot [Cl_2]\}$$

darzustellen. Das legt den Gedanken nahe, dem im Verlauf der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff eine Einwirkung auf den Reaktionsverlauf zubilligen zu müssen. Eine Überlegung, die später diskutiert werden soll, führte zu einer Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [Cl_2] \cdot \{n \cdot [H_2] + p \cdot [Cl_2] + q \cdot [HCl]\},$$

die für $n = 1$, $p = 3$, $q = 0{\cdot}5$ tatsächlich imstande war, sämtliche Versuche befriedigend darzustellen.

Die nach dieser Gleichung berechneten k-Werte sind in den Spalten k_H in den vorstehenden Tabellen aufgeführt, als weitere Belege seien noch einige Versuche mitgeteilt, in denen das Mischungsverhältnis der Gase variiert.

Versuch 45. Filter GG 7, 4 mm Blende 1. Temperatur 25°. Wasserstoff 489 mm reduziert, Chlor 240 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_H \cdot 10^9$
10	455	206	69	6·9	64
12	396	147	48	4·0	72
19	353	104	38	2·0	66
34	316	67	36	1·06	70
62	245	36	27	0·44	70
				Mittel:	68

Versuch 44. Filter GG 7, 4 mm Blende 1. Temperatur 25°. Wasserstoff 203 mm reduziert, Chlor 532 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_H \cdot 10^9$
6	184	513	38	6·35	38
10	144	473	42	4·2	38
15	105	434	36·4	2·43	35
30	67·5	396	38·2	1·27	34
				Mittel:	36

In den mitgeteilten Versuchen betragen die Mittelwerte für k_H $48 \cdot 10^{-9}$, $50 \cdot 10^{-9}$, $68 \cdot 10^{-9}$, $68 \cdot 10^{-9}$, $36 \cdot 10^{-9}$, im Mittel also $54 \cdot 10^{-9}$. Die maximalen Abweichungen vom Mittelwert betragen also etwa

30%. Das Schwanken ist in gleicher Weise zu erklären wie bei Bodenstein und Unger.

Von der Wiedergabe weiterer Versuche, die alle analog verliefen, soll wegen der Raumersparnis abgesehen werden. Eine kleine Tabelle möge zeigen, innerhalb welcher Grenzen die Mischungsverhältnisse von Wasserstoff und Chlor innerhalb des Gültigkeitsbereichs unserer Formel variierten:

Nr. des Versuchs	$[H_2]$		$[Cl_2]$		$[HCl]$	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende
50	309	83	317	91	0	454
45	489	271	240	22	0	436
46	616	491	142	17	0	250
42	294	49	426	181	0	490
44	184	29	513	358	0	310

Die Deutung der Versuchsergebnisse von Bodenstein und Unger führte zu dem Schluss, dass bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff im Reaktionsgemisch der Abbruch der Reaktionsketten durch Verschwinden der Chloratome erfolgt. Setzt man dem Reaktionsgemisch Sauerstoff zu, so erfolgt der Kettenabbruch hauptsächlich durch Abfangen der Wasserstoffatome. Da die Bestimmung der Quantenausbeute bei Bestrahlung mit Licht des Bandengebiets auch sehr hohe Werte ergab, sie sind nur um eine Zehnerpotenz kleiner als die Quantenausbeuten im Kontinuum, muss auch hier auf eine Kettenreaktion mit langen Ketten geschlossen werden. So war es von Interesse, die Versuche durch solche zu ergänzen, bei denen dem Gasgemisch Sauerstoff in wechselnden Mengen zugesetzt wurde.

Zunächst konnte festgestellt werden, dass auch bei Bestrahlung von Chlorknallgasgemischen mit langwelligem Licht Sauerstoffzusatz stark hemmend wirkt. Auch lässt sich der Verlauf der Chlorwasserstoffbildung nicht mehr durch die für die sauerstofffreien Reaktionen gültige Gleichung darstellen. Nun ist bekannt, dass bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht bei Sauerstoffzusatz an Stelle des Massenwirkungsgesetzes nach Bodenstein und Unger, solange Chlor nicht in grossem Überschuss vorhanden ist, das von Bodenstein und Dux[1])

[1]) Bodenstein und Dux, Z. physikal. Ch. 85, 297. 1913.

gefundene Gesetz tritt, demzufolge die Chlorknallgasbildung proportional dem Quadrat der Chlorkonzentration erfolgt. Ersetzt man in der obigen Gleichung für die Chlorwasserstoffbildung im langwelligen Licht das Produkt $[H_2] \cdot [Cl_2]$ durch $[Cl_2]^2$, so erhält man den Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [Cl_2]^2 \cdot \{n \cdot [H_2] + p \cdot [Cl_2] + q \cdot [HCl]\}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung gelingt es unter Verwendung der gleichen Werte für n, p und q den Verlauf aller Versuche mit sauerstoffhaltigen Gasgemischen im langwelligen Licht befriedigend darzustellen.

In den nachstehenden Versuchen (60, 61 und 62) wurde die Sauerstoffmenge aus dem Verhältnis der Stromstärken der Ströme ermittelt, die in parallel geschalteten Elektrolyseuren Wasserstoff und Sauerstoff entwickelten. Die Versuche zeigen, dass die Werte für k_H mit wachsen-

Versuch 60. Filter GG 7, 4 mm, keine Blende[1]). Temperatur 25°. Wasserstoff 245 mm reduziert, Chlor 370 mm reduziert, Sauerstoff 0·07 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_H \cdot 10^9$
10	230	355	31	3·1	19
20	191	316	46	2·3	19
30	146	271	45	1·5	19
40	104	229	38·5	0·96	19
60	68	193	33·4	0·56	18
				Mittel:	19

Versuch 61. Filter GG 7, 4 mm, keine Blende. Temperatur 25°. Wasserstoff 313 mm reduziert, Chlor 364 mm reduziert, Sauerstoff 0·16 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_H \cdot 10^9$
20	291	342	44	2·20	14
30	246	297	47	1·56	14·5
40	203	254	40	1·0	13·5
60	164	215	37	0·62	14
90	128	179	35	0·39	14
150	91	142	38·5	0·26	16
217	57	108	28·5	0·13	17
				Mittel:	15

[1]) Intensität etwa $1^1/_2$ mal so gross als bei Blende 1.

Versuch 62. Filter GG 7, 4 mm, keine Blende. Temperatur 25°. Wasserstoff 306 mm reduziert, Chlor 365 mm reduziert, Sauerstoff 0·31 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_H \cdot 10^9$
35	282	341	49	1·4	9
45	238	297	35	0·78	7
70	198	257	41	0·59	8
110	158	217	41	0·37	8
200	115	174	41·5	0·21	8

Mittel: 8

der Sauerstoffmenge abnehmen. Das Produkt aus k_H und der Sauerstoffkonzentration ist in Versuch 60 gleich $15 \cdot 10^{-10}$, in Versuch 61 gleich $24 \cdot 10^{-10}$ und in Versuch 62 gleich $24 \cdot 10^{-10}$. Offenbar gilt auch hier für den Ablauf derjenigen Reaktionen, bei denen genügend Sauerstof vorhanden ist (so dass alle Ketten durch Sauerstoff abgebrochen werden), ein Gesetz, nach dem die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffkonzentration umgekehrt proportional ist[1]). Das Gesamtgesetz für den Ablauf der Chlorknallgasreaktion bei Sauerstoffzusatz im langwelligen Licht ist demnach

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]} \cdot \{n \cdot [H_2] + p \cdot [Cl_2] + q \cdot [HCl]\}.$$

Es sei noch ein Versuch mit grossem Chlorüberschuss angegeben, der aber immer noch in der Grenze 4 : 1 bleibt, innerhalb der die einfache Beziehung von Bodenstein und Dux sehr annähernd gilt. Bei diesem konnte allerdings die Sauerstoffmenge nicht bestimmt werden, wie bei allen Versuchen, bei denen Sauerstoff direkt zugesetzt wurde.

Versuch 52. Filter GG 7, 4 mm, Blende 1. Temperatur 25°. Wasserstoff 257 mm reduziert, Chlor 445 mm reduziert.

Δt	H_2	Cl_2	Δx	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_H \cdot 10^9$	k_{BD}[2]) $\cdot 10^7$
30	243	431	27	0·9	30	48
60	212	400	37	0·62	26	38
100	172	360	41	0·41	24	32
150	129	317	46	0·31	25	31
145	89	277	33·4	0·23	27	30

[1]) Vgl. Bodenstein und Dux, loc. cit. [2]) k_{BD} bedeutet die nach dem Ausdruck $\frac{dx}{dt} = k \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}$ berechnete „Konstante".

Diskussion der Ergebnisse.

Die Bestimmung des Verhältnisses der Quantenausbeuten der Chlorknallgasreaktion bei Bestrahlung mit Licht des Bandengebiets und des Kontinuums, welche leider nur roh ausgeführt werden konnte, ergab, dass die Quantenausbeute im Kontinuum sieben- bis zehnmal so gross ist als im Bandengebiet. Daraus folgt, dass die Quantenausbeute der sauerstofffreien Reaktion in der benutzten Apparatur bei Bestrahlung mit Licht des Bandengebiets von der Grössenordnung 10^4 bis 10^5 ist. Es handelt sich also auch hier um eine Kettenreaktion mit sehr langen Ketten. Es ist anzunehmen, dass der Kettenmechanismus der gleiche ist wie bei der Reaktion unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, zumal der Sauerstoffeffekt der gleiche ist (Kettenabbruch). So liegt der Gedanke nahe, den Unterschied im Verlauf der Reaktion und in der Quantenausbeute nur auf Verschiedenheit der Primärprozesse zurückzuführen. Bei Absorption von Licht, dessen Wellenlänge kleiner als 4785 Å ist, wird das Chlormolekül in ein normales und ein schwach angeregtes Chloratom aufgespalten. Dementsprechend geben Bodenstein und Unger als Primärprozess die Reaktion

$$1.\quad Cl_2 + E = Cl + Cl$$

an. Bei Absorption von Licht, dessen Wellenlänge grösser als 4785 Å ist, ist diese Reaktion nicht möglich. Die absorbierte Energie dient lediglich zur Hebung des Moleküls auf ein höheres Energieniveau, der Primärprozess ist demnach zu formulieren:

$$1.\quad Cl_2 + E = Cl_2'.$$

Zum Zerfall der angeregten Chlormoleküle in Atome ist eine Sekundärreaktion notwendig, hierfür kommen im vorliegenden Falle Zusammenstoss mit anderen Molekülen und Stoss mit der Wand in Betracht. Die starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer lässt darauf schliessen, dass die Dissoziation der angeregten Chlormoleküle bei deren Zusammenstoss mit anderen Gasmolekülen im Gasraum erfolgt, und dass bei diesen Zusammenstössen die Partner spezifisch wirken. Im Wellenbereich 4785 bis etwa 5000 Å ist der Zerfall angeregter Chlormoleküle in neutrale Atome exotherm, bei 5000 Å thermoneutral, bei grösseren Wellenlängen endotherm. Bei Verwendung langwelligen Lichtes erfordert also die Dissoziation der angeregten Chlormoleküle die Lieferung eines zusätzlichen Energiebetrags im Stossprozess. So ist verständlich,

dass der weitaus grösste Teil (etwa 90 %) der angeregten Chlormoleküle seine Anregungsenergie bei den Stössen abgibt und nur ein kleiner Teil durch Stösse zum Zerfall gebracht wird. Auf Grund der vorstehenden Erwägungen unter Hinzuziehung der Überlegungen von Bodenstein und Unger gelangen wir zur Aufstellung folgenden Reaktionsschemas:

$$
\begin{aligned}
&1.\quad Cl_2 + E = Cl_2',\\
&2.\quad Cl_2' + M = 2\,Cl + M,\\
&2'.\quad Cl_2' \rightarrow Cl_2,\\
&3.\quad Cl + H_2 = HCl + H,\\
&4.\quad H + Cl_2 = HCl + Cl,\\
&5.\quad Cl \rightarrow {}^1/_2\,Cl_2.
\end{aligned}
$$

Die Durchrechnung dieses Schemas in der üblichen Weise führt zu dem einfachen Ausdruck:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{4 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot [H_2] \cdot [M] \cdot [Cl_2']}{k_5}.$$

Hierin trägt M der Einwirkung aller Moleküle Rechnung, die im Stoss mit angeregten Chlormolekülen diese zur Dissoziation bringen. M setzt sich additiv zusammen aus drei Teilen, die dem Chlor, dem Wasserstoff und dem Chlorwasserstoff entsprechen. Jeder der drei Summanden besteht aus zwei Faktoren, von denen der eine die Konzentration der betreffenden Molekülart, der andere eine Art Aktivitätskoeffizient ist. Dieser Faktor gibt die relative Fähigkeit der betreffenden Molekülart an, beim Stoss mit angeregten Chlormolekülen diese zu spalten. Es ist also zu setzen:

$$M = n \cdot [H_2] + p \cdot [Cl_2] + q \cdot [HCl];$$

worin einer der Koeffizienten n, p und q willkürlich gleich Eins gesetzt werden kann (wir setzen $n = 1$).

$[Cl_2']$ bedeutet die jeweils herrschende Konzentration der angeregten Chlormoleküle im stationären Zustand. Sie ist

$$[Cl_2'] = \frac{k_1 \cdot [Cl_2]}{k_2 \cdot [M] + k_2'}.$$

In diesem Ausdruck können wir den Nenner als praktisch konstant ansehen, da der grösste Teil der angeregten Chlormoleküle dem Übergang in unangeregte Moleküle (ohne Dissoziation) anheimfällt.

Praktisch kann Cl_2' proportional Cl_2 gesetzt werden. Fasst man alle Konstanten zu einer Konstante k_H zusammen, so ergibt sich

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_H \cdot [H_2] \cdot [Cl_2] \cdot \{n \cdot [H_2] + p \cdot [Cl_2] + q \cdot [HCl]\}.$$

Setzt man in dieser Gleichung $n = 1$, $p = 3$ und $q = 0{\cdot}5$, so erhält man einen Ausdruck, der den Verlauf sämtlicher Versuche mit sauerstofffreien Gasgemischen wiederzugeben imstande ist.

Für die Reaktionen in sauerstoffhaltigen Gemischen gelangen wir bei Durchrechnung eines Reaktionsschemas, in dem für den Kettenabbruch eine Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Sauerstoffmolekülen angenommen wird:

1. $Cl_2 + E = Cl_2'$,
2. $Cl_2' + M = 2\,Cl + M$,
2'. $Cl_2' \rightarrow Cl_2$,
3. $Cl + H_2 = HCl + H$,
4. $H + Cl_2 = HCl + Cl$,
5. $H + O_2 \rightarrow$

zu dem Ausdruck

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_H \cdot \frac{[Cl_2]^2 \cdot \{n \cdot [H_2] + p \cdot [Cl_2] + q \cdot [HCl]\}}{[O_2]}.$$

Eine Erklärung für die spezifische Wirkung der drei Molekülarten H_2, Cl_2 und HCl liegt wahrscheinlich in folgendem: Der hohe Wert für p (für Cl_2) ist verständlich, er ist darauf zurückzuführen, dass die Energieübertragung von Chlormolekülen, die sich in höheren Schwingungszuständen befinden, auf die durch die Lichtabsorption angeregten Chlormoleküle infolge der guten Resonanz relativ leicht und eventuell auf grössere Entfernungen erfolgt. Da das Schwingungsquantum des Chlormoleküls klein ist, befinden sich bei Zimmertemperatur bereits viele Moleküle in angeregten Schwingungszuständen ($E_r = 6$ kcal). Dass der Wert q (für HCl) nur $^1/_6$ des Wertes für n beträgt, ist auch verständlich. Der relativ hohe Wert des Faktors n (für H_2) erfordert jedoch eine andere Erklärung. Hier kann ein chemischer Grund gefunden werden. Vielleicht erfolgt die Loslösung von Chloratomen aus angeregten Chlormolekülen durch Wasserstoffmoleküle über die Reaktion

$$H_2 + Cl_2' = HCl + H + Cl,$$

welche bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge etwa 5000 Å thermoneutral ist. Die Analyse der Bandenspektren ergibt als Dissoziationswärmen für den Zerfall der Moleküle in nicht angeregte Atome für Wasserstoff 101·5 kcal, für Chlor 57 kcal. Unter Hinzunahme der thermochemisch ermittelten Bildungswärme des Chlorwasserstoffs (22 kcal) erhält man:

$$\begin{aligned} {}^1/_2 H_2 &= H & -50{\cdot}7 \text{ kcal} \\ {}^1/_2 Cl_2 &= Cl & -28{\cdot}5 \quad „ \\ {}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 Cl_2 &= HCl & +22 \quad „ \\ \hline H_2 + Cl_2 &= HCl + H + Cl & -57{\cdot}2 \text{ kcal} \\ Cl_2' &= Cl_2 & +57 \quad „ \text{ bei } 5000 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Würde die Wand auch zur Spaltung aktivierter Chlormoleküle Veranlassung geben können, so müsste der Ausdruck für M noch ein konstantes Glied r als Summand enthalten, da das nicht der Fall ist, ist zu schliessen, dass die Wand für den Elementarprozess 2 keine bzw. eine unmerklich geringe Rolle spielt. Es erscheint wünschenswert, die Einwirkung von Fremdgasen zu untersuchen, was — wie ich höre — im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin bereits in Angriff genommen ist.

Zusammenfassung.

Die Kinetik der photochemischen Bildung von Chlorwasserstoff im Licht des Bandengebiets des Chlors wurde untersucht. Es ergab sich, dass die Reaktion eine Kettenreaktion ist, deren Primärprozess jedoch von dem der Reaktion im kurzwelligen Licht abweicht. Bei der Absorption eines Lichtquantums gehen die Chlormoleküle in einen angeregten energiereichen Zustand über. Die angeregten Chlormoleküle können beim Zusammenstoss mit anderen Molekülen in Atome zerlegt werden. Hierbei wirken die Stosspartner spezifisch. Die Wirksamkeit von Wasserstoff, Chlor und Chlorwasserstoff stehen im Verhältnis 1 : 3 : 0·5.

Es ist mir eine besondere Freude, Herrn Prof. Dr. Max Bodenstein meinen herzlichsten Dank aussprechen zu können für die in seinem Institut gewährte Gastfreundschaft, seine Anregungen und Ratschläge. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für finanzielle Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

Die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten und ihre Temperaturabhängigkeit.

Von

J. H. de Boer.

Experimentell mitbearbeitet von J. Broos.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland.)

(Eingegangen am 29. 9. 31.)

Vakuumsublimierte $BaCl_2$-Schichten zeigen im allgemeinen dasselbe Verhalten bei der Jodadsorption wie CaF_2- und BaF_2-Schichten. Bei gleicher Sublimierungsweise ist auch hier die entstehende grosse Oberfläche der Salzmenge proportional.

Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten in der Isothermengleichung entspricht nicht der von der Theorie der mehrmolekularen Adsorption geforderten. Die Jodadsorption ist, wie später gezeigt werden soll, denn auch nicht mehrmolekular.

Die Benetzungswärme von Jod auf $BaCl_2$-Schichten ist negativ.

§ 1. Einleitung.

Die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Calciumfluorid- und Bariumfluoridschichten ist vor kurzem ausführlich beschrieben[1]) worden, und es wurde auch gezeigt, dass es gewisse Unterschiede in dem Adsorptionsvermögen dieser beiden Salze gibt, welche darauf hindeuten, dass die Fluorionen die Aussenseite der sublimierten Schichten bilden. Dieser Schluss wurde auf optischem Wege dann weiter bestätigt. Um den Einfluss eines anderen Anions kennenzulernen, wurde nun weiter die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in dieser Mitteilung beschrieben.

Auch wurden mit Bariumchloridschichten als Adsorbens einige Versuche bei einer anderen Temperatur gemacht, welche zu ziemlich unerwarteten Resultaten führten; dies wird in §§ 6 und 7 beschrieben.

§ 2. Die Methode.

In den obenerwähnten Mitteilungen ist die Methode ausführlich beschrieben worden, so dass sie hier nur sehr kurz angedeutet zu werden braucht. Entwässertes Bariumchlorid wird aus alkoholischer Suspension auf Drahtgestelle von Wolframfadenlampen gespritzt; die Drahtgestelle werden eingeschmolzen und die Lampen mit einem von einer Durchstosskapillare versehenen Jodbehälter zu einem Adsorp-

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931. (B) **14**, 149. 1931.

tionsapparat vereinigt. Der Apparat wird evakuiert und ausgeheizt: das Salz wird dann in möglichst gleicher Weise nach den Ballonwänden sublimiert, worauf nach Abschmelzen von der Pumpe der Joddampf in die Lampen zugelassen wird, indem die Durchstosskapillare zerbrochen wird.

Indem nun dem Jodbehälter eine bestimmte Temperatur gegeben wird (niedriger als die Versuchstemperatur), um den Joddampfdruck festzulegen, wird eine der Lampen abgeschmolzen und das in ihr enthaltene Jod durch Titrierung bestimmt (adsorbierte Menge und als Dampf vorhandenes zusammen). Hierauf wird ein anderer Joddampfdruck gewählt usw.

Für weitere Besonderheiten die Ermittelung der adsorbierten Mengen betreffend, verweisen wir auf die schon genannten früheren Mitteilungen.

In jeder Versuchsreihe wurden wieder zwei Lampen ohne Salz aufgenommen, um die im Dampfraum enthaltene Menge Joddampf zu kontrollieren. Die mit diesen Vergleichslampen erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 vereinigt. In der ersten Spalte ist angegeben, zu welcher Isotherme die Vergleichslampen gehörten: in der zweiten stehen die Joddampfdrucke. Sie wurden aus den Temperaturen der Jodbehälter berechnet mit Hilfe der Formel von Haber und Kerschbaum:

$$\log p\,(\text{mm}) = -\frac{3700}{T} - 2{\cdot}75 \log T + 18{\cdot}685.$$

Tabelle 1.

Lampen von Isotherme Nr.	p mm	Jod μgAtom berechnet	Jod μgAtom gefunden	Δ
I	0·027	0·4⁵	0·5	+0·0⁵
	0·064	1·0⁵	0·9⁵	−0·1
II	0·027	0·4⁵	0·5	+0·0⁵
	0·061	1·0	0·9⁵	−0·0⁵
III	0·027	0·4⁵	0·3⁵	−0·1
IV	0·027	0·4⁵	0·4⁵	0
	0·054	0·9	0·8⁵	−0·0⁵
V	0·027	0·4⁵	0·4⁵	0
	0·061	1·0	0·9⁵	−0·0⁵
VI	0·027	0·4⁵	0·5	+0·0⁵
	0·064	1·0⁵	1·0⁵	0
VII	0·027	0·5	0·5	0
	0·075	1·4	1·5	+0·1

Die dritte Spalte enthält die daraus berechnete Menge Joddampf, welche im Lampenvolumen (140 cm^3; bei Isotherme VII 160 cm^3) enthalten sein muss, während die vierte Spalte die gefundenen Mengen Jod angibt.

Wie man sieht, stimmen die Zahlen gut; von einer Adsorption des Jods an den Glaswänden werden die Adsorptionszahlen, welche an den sublimierten Bariumchloridschichten gewonnen werden, nicht beeinträchtigt.

§ 3. Die Berechnung.

In derselben Weise, als auch schon bei CaF_2 und BaF_2 beschrieben wurde, haben wir auch hier wieder aus den bei gegebenem relativen Dampfdruck $\frac{p}{p_0}$ (p ist der Dampfdruck des Jods, p_0 der gesättigte Dampfdruck bei der Versuchstemperatur) ermittelten adsorbierten Mengen m die drei Konstanten K_3, β und γ der Formel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right) = \beta m + \gamma$$

mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Bei den ersten sechs Isothermenbestimmungen waren verschiedene Mengen $BaCl_2$ genommen, die Sublimierung war aber in gleicher Weise vorgenommen. Auch hier wurde wie bei CaF_2 und BaF_2 gefunden, dass in diesem Falle die Oberflächengrösse der Menge Salz proportional ist. Die erhaltenen Zahlen sind in den Tabellen 3 bis 9 zusammengestellt. In der ersten Spalte dieser Tabellen findet man die relativen Druckwerte $\frac{p}{p_0}$, in der zweiten die gefundenen adsorbierten Mengen in Mikrogrammatomen Jod. Von jeder der sechs Isothermen wurden nun erst K_3, β und γ gesondert berechnet. Bestimmen wir erst den Mittelwert von K_3.

In Tabelle 2 sind die Isothermen nach steigender $BaCl_2$-Menge aufgetragen. Man sieht, dass die K_3-Werte noch einen gewissen Gang aufweisen, und zwar, dass die Werte um so grösser sind, je mehr Salz sublimiert worden war. Ein ähnliches Verhalten haben wir bei CaF_2 gesehen und damals dem Auffüllen von Kapillarräumen zugeschrieben. Bei den weiteren Berechnungen haben wir hier einfach den Mittelwert 1·45 benutzt[1]).

[1]) Bei der Berechnung dieses Mittelwerts wurden den verschiedenen Zahlen, den mittleren Fehlern entsprechend, verschiedene Gewichte zugeordnet.

Tabelle 2.

Isotherme Nr.	Menge $BaCl_2$ mg	K_3	γ
III	0·7	$1·35 \pm 1·4$	$0·51 \pm 0·20$
VI	1·0	$1·36 \pm 0·21$	$0·63 \pm 0·07$
V	1·3	$1·35 \pm 0·38$	$0·61 \pm 0·10$
I	2·3	$1·40 \pm 0·07$	$0·62 \pm 0·06$
IV	2·4	$1·49 \pm 0·09$	$0·69 \pm 0·06$
II	3·2	$1·54 \pm 0·18$	$0·58 \pm 0·07$
		Mittelwerte: 1·45	0·63

In der vierten Spalte von Tabelle 2 stehen dann weiter die für jede Isotherme aufs neue berechneten γ-Werte, wenn schon $K_3 = 1·45$ gesetzt wird.

Mit den beiden Mittelwerten $K_3 = 1·45$ und $\gamma = 0·63$ wurde nun für jede Isotherme aufs neue β berechnet (siehe fünfte Spalte der Tabellen 3 bis 9).

Allen Isothermenbestimmungen wurde also folgende Formel zugrunde gelegt:

$$\log\left(-\log\frac{p}{1·45\,p_0}\right) = \beta m + 0·63.$$

Mit den für jede Isotherme gefundenen mittleren β-Werten wurden dann die in der sechsten Spalte der Tabellen 3 bis 9 angegebenen berechneten m-Werte gefunden. Wie man aus den Zahlen der siebenten Spalte sieht, werden die gefundenen Zahlen durch die Formel sehr gut wiedergegeben.

Tabelle 3.

Isotherme I. Versuchstemperatur 22° C. Menge $BaCl_2$: 2·3 mg.

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{1·45\,p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1·45\,p_0}\right)$	m gefunden μgAtom	β	m berechnet μgAtom	Δ
0·12	$0·08^5$	$+0·03$	1·6	$-0·37^5$	$1·6^5$	$-0·0^5$
0·12	$1·08^5$	$+0·03$	$1·7^5$	$-0·34$	$1·6^5$	$+0·1$
$0·28^5$	$0·19^5$	$-0·14^5$	$2·2^5$	$-0·34^5$	$2·1^5$	$+0·1$
0·40	$0·27^5$	$-0·25$	2·3	$-0·38$	$2·4^5$	$-0·1^5$
0·41	$0·28^5$	$-0·26$	2·7	$-0·33$	2·5	$+0·2$
0·61	0·42	$-0·42$	2·6	$-0·40^5$	2·9	$-0·3$
$0·94^5$	0·65	$-0·73$	3·8	$-0·36$	3·8	0
$0·94^5$	0·65	$-0·73$	$3·9^5$	$-0·34^5$	3·8	$+0·1^5$
			Im Mittel: $\beta = -0·36$			

Tabelle 4.

Isotherme II. Versuchstemperatur 18° C. Menge $BaCl_2$: 3·2 mg.

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)$	m gefunden μgAtom	β	m berechnet μgAtom	Δ
0·17	0·11^5	— 0·03	2·2^5	— 0·29	2·4	— 0·1^5
0·17	0·11^5	— 0·03	2·4^5	— 0·27	2·4	+ 0·0^5
0·37	0·25^5	— 0·23	3·1	— 0·27^5	3·1	0
0·38	0·26	— 0·23	3·0^5	— 0·28	3·1	— 0·0^5
0·52^5	0·36	— 0·35	3·8^5	— 0·25^5	3·5^5	+ 0·3
0·52^5	0·36	— 0·35	3·5	— 0·28	3·5^5	— 0·0^5
0·69	0·47^5	— 0·49	4·2^5	— 0·26^5	4·1	+ 0·1^5
0·69^5	0·48	— 0·49	4·1	— 0·27^5	4·1	0
0·95^5	0·66	— 0·74	4·9	— 0·28	5·0	— 0·1

Im Mittel: $\beta = + 0{\cdot}27^5$

Tabelle 5.

Isotherme III. Versuchstemperatur 19° C. Menge $BaCl_2$: 0·7 mg.

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)$	m gefunden μgAtom	β	m berechnet μgAtom	Δ
0·16^5	0·11^5	— 0·03	0·4	— 1·65	0·4^5	— 0·0^5
0·34	0·23^5	— 0·20	0·6	— 1·38	0·6	0
0·49	0·34	— 0·33	0·7	— 1·36	0·6^5	+ 0·0^5
0·64^5	0·44^5	— 0·45^5	0·7^5	— 1·45	0·7^5	0
0·93^5	0·64^5	— 0·72	1·0	— 1·35	0·9^5	+ 0·0^5

Im Mittel: $\beta = - 1{\cdot}43$

Tabelle 6.

Isotherme IV. Versuchstemperatur 18°C. Menge $BaCl_2$: 2·4 mg.

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)$	m gefunden μgAtom	β	m berechnet μgAtom	Δ
0·17	0·11^5	— 0·03	2·0	— 0·33	2·0	0
0·18	0·12^5	— 0·04	2·2^5	— 0·30	2·0	+ 0·2^5
0·33	0·23	— 0·19	2·4	— 0·34	2·4^5	— 0·0^5
0·33	0·23	— 0·19	2·4	— 0·34	2·4^5	— 0·0^5
0·49	0·34	— 0·33	2·9^5	— 0·32^5	2·8^5	+ 0·1
0·50	0·34^5	— 0·33	2·8	— 0·34	2·8^5	— 0·0^5
0·73	0·50	— 0·52	3·3	— 0·35	3·4^5	— 0·1^5
0·73	0·50	— 0·52	3·3	— 0·35	3·4^5	— 0·1^5
0·94	0·65	— 0·73	3·9^5	— 0·34^5	4·0^5	— 0·1

Im Mittel: $\beta = - 0{\cdot}33^5$

Tabelle 7.

Isotherme V. Versuchstemperatur 20° C. Menge $BaCl_2$: 1·3 mg.

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)$	m gefunden μgAtom	β	m berechnet μgAtom	Δ
0·13	0·10[5]	— 0·01	1·1[5]	— 0·56	1·1[5]	0
0·15	0·10[5]	— 0·01	1·1	— 0·58	1·1[5]	— 0·0
0·32	0·22	— 0·18	1·5[5]	— 0·52	1·4[5]	+ 0·1
0·32	0·22	— 0·18	1·4[5]	— 0·56	1·4[5]	0
0·48	0·33	— 0·32	1·6[5]	— 0·57[5]	1·7	— 0·0
0·48	0·33	— 0·32	1·7[5]	— 0·54	1·7	+ 0·0
0·68	0·47	— 0·48	2·1	— 0·53	2·0	— 0·1
0·93	0·64	— 0·71	2·4[5]	— 0·54[5]	2·4[5]	0

Im Mittel: $\beta = -0{\cdot}55$

Tabelle 8.

Isotherme VI. Versuchstemperatur 22·5° C. Menge $BaCl_2$: 1·0 mg.

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)$	m gefunden μgAtom	β	m berechnet μgAtom	Δ
0·13[5]	0·09[5]	+ 0·01	1·0	— 0·82	1·1	— 0·1
0·13[5]	0·09[5]	+ 0·01	1·1[5]	— 0·54	1·1	+ 0·0[5]
0·28	0·19[5]	— 0·15	1·4[5]	— 0·54	1·4	+ 0·0[5]
0·30	0·21	— 0·17	1·4[5]	— 0·55	1·4[5]	+ 0
0·42	0·29	— 0·27	1·7[5]	— 0·51[5]	1·6[5]	+ 0·1
0·44	0·30[5]	— 0·28[5]	1·7[5]	— 0·52	1·6[5]	+ 0·1
0·63	0·43[5]	— 0·44[5]	1·8	— 0·60	1·9[5]	— 0·1[5]
0·63	0·43[5]	— 0·44[5]	2·1	— 0·51	1·9[5]	+ 0·1[5]
0·93[5]	0·64[5]	— 0·72	2·1	— 0·64[5]	2·4[5]	— 0·3[5]
0·94[5]	0·65	— 0·73	2·6	— 0·52[5]	2·4[5]	+ 0·1[5]

Im Mittel: $\beta = -0{\cdot}55^5$

§ 4. Einige Versuchsresultate.

Die gefundenen β-Werte sind hier wieder, wie bei CaF_2 und BaF_2, annähernd den Salzmengen umgekehrt proportional, wie es aus der dritten Spalte von Tabelle 9 hervorgeht. Die maximale Jodmenge, welche adsorbiert werden kann, und welche für jede Isotherme in der

Tabelle 9.

Menge $BaCl_2$ mg	β	$\beta \times$ Menge	Maximale Jodmenge μgAtom	Menge $BaCl_2$ μMole	μMol $BaCl_2$ / μgAtom Jo
0·7	— 1·43	— 1·0	1·0	3·3[5]	3·3[5]
1·0	— 0·55[5]	— 0·55[5]	2·6	4·8	1·8[5]
1·3	— 0·55	— 0·71[5]	2·6	6·2[5]	2·4
2·3	— 0·36	— 0·83	3·9[5]	11·0	2·8
2·4	— 0·33[5]	— 0·80[5]	4·2[5]	11·5	2·7
3·2	— 0·27[5]	— 0·88	5·2	15·4	2·9[5]

vierten Spalte von Tabelle 9 angegeben ist, berechnet sich aus der Isothermengleichung, indem man $\frac{p}{p_0} = 1$ setzt. Wie man sieht, wird im Mittel ein Jodatom auf 2·7 Molekel $BaCl_2$ adsorbiert.

Es wurde weiter noch eine andere Isotherme bei 18° C aufgenommen, wobei aber das $BaCl_2$ (1·4 mg) schneller nach der Wand sublimiert wurde als bei den vorigen Bestimmungen. Bei CaF_2 haben wir damals gesehen, dass dann die gebildete Oberfläche grösser ist als beim langsamen Sublimieren. In Tabelle 10 sind die Daten aufgenommen. Die Isotherme lässt sich ebenfalls sehr gut mit der Formel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right) = \beta m + 0{\cdot}63$$

wiedergeben, wie man aus der Konstanz der aus den verschiedenen Punkten berechneten β-Werte (fünfte Spalte) und aus der Übereinstimmung der gefundenen und berechneten adsorbierten Mengen m (vierte, sechste und siebente Spalte) sieht.

Tabelle 10.

Isotherme VII. Versuchstemperatur 18° C. Menge $BaCl_2$: 1·4 mg.

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)$	m gefunden μgAtom	β	m berechnet μgAtom	Δ
0·17⁵	0·12	— 0·04	2·5	— 0·27	2·5	0
0·17⁵	0·12	— 0·04	2·3	— 0·29	2·5	— 0·2
0·45	0·31	— 0·29	3·4	— 0·27	3·4	0
0·45	0·31	— 0·29	3·4	— 0·27	3·4	0
0·59⁵	0·41	— 0·41	4·0	— 0·26	3·8⁵	+ 0·1⁵
0·61	0·42	— 0·42	4·0	— 0·26	3·9	+ 0·1
0·78	0·54	— 0·57	4·6	— 0·26	4·4⁵	+ 0·1⁵
0·78	0·54	— 0·57	4·5	— 0·27	4·4⁵	+ 0·0⁵
0·93	0·64	— 0·71	5·2	— 0·26	4·9⁵	+ 0·2⁵
0·93	0·64	— 0·71	4·8	— 0·28	4·9⁵	— 0·1⁵

Im Mittel: $\beta = -0{\cdot}27$

Die Oberfläche des $BaCl_2$ ist hier in der Tat grösser als bei den vorigen Isothermenbestimmungen, denn wenn man hier die maximale Menge Jod berechnet, findet man 5·3 μ-Grammatome, und da die Menge $BaCl_2$ 6·7 μ-Mole beträgt, wird hier maximal 1 Jodatom auf 1·27 Molekeln $BaCl_2$ adsorbiert, während bei den ersten sechs Bestimmungen im Mittel 1 Jodatom auf 2·7 Molekeln $BaCl_2$ adsorbiert wurde.

§ 5. Isotherme bei 2·5° C.

Es wurde nun auch eine Isothermenbestimmung bei niedriger Temperatur gemacht, und zwar bei 2·5° C, wobei der Jodbehälter mittels Eis-Salzgemisches auf noch niedrige Temperaturen gehalten wurde (bis zu −15° C). Die Joddampfdrucke wurden auch hier mit der obengenannten Formel von Haber und Kerschbaum berechnet, da diese Formel im Intervall von −30° C bis zu 20° C gültig ist.

In Tabelle 10 sind die Daten vereinigt.

Es wurde gefunden, dass die Isotherme sich ebenfalls durch die Formel

$$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right)=\beta m+\gamma$$

wiedergeben lässt, wobei für $K_3=1{\cdot}45$, $\gamma=0{\cdot}42$ und $\beta=-0{\cdot}28^5$ gefunden wurde. Die mit diesen Zahlen berechneten Werte m (berechnet) findet man in der fünften Spalte von Tabelle 11; man sieht, dass die Wiedergabe gut ist.

Tabelle 11.

$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)$	m gefunden μgAtom	m berechnet μgAtom	Δ
$0{\cdot}14^5$	0·10	0·00	1·5	$1{\cdot}4^5$	$+0{\cdot}0^5$
$0{\cdot}14^5$	0·10	0·00	$1{\cdot}4^5$	$1{\cdot}4^5$	0
$0{\cdot}20^5$	0·14	−0·07	1·7	1·7	0
0·33	0·23	$-0{\cdot}19^5$	2·0	$2{\cdot}1^5$	$-0{\cdot}1^5$
0·43	$0{\cdot}29^5$	$-0{\cdot}27^5$	2·5	$2{\cdot}4^5$	$+0{\cdot}0^5$
0·44	$0{\cdot}30^5$	$-0{\cdot}28^5$	2·5	$2{\cdot}4^5$	$+0{\cdot}0^5$
0·90	0·62	−0·68	$3{\cdot}7$	$3{\cdot}8^5$	$-0{\cdot}1^5$
0·90	0·62	−0·68	$3{\cdot}9^5$	$3{\cdot}8^5$	+0·1

Während also der hier gefundene Wert für K_3 derselbe ist als bei etwa 20° C, wird für γ eine viel niedrigere Zahl gefunden. Theoretisch hätte man aber einen etwas grösseren Wert erwarten müssen. Die Konstante γ steht doch für[1])

$$\gamma=\log(-0{\cdot}434\,K_2),$$

während:

$$K_2=\frac{-\varphi_1^*}{RTK_1}.$$[2])

Die in dieser letzten Formel vorkommende Konstante K_1 ist ein Mass für die Abnahme des induzierten Dipolmoments der polarisierten Atome in den aufeinanderfolgenden adsorbierten Schichten. Ausser

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 143. 1931. [2]) J. H. de Boer und C. Zwikker, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 415. 1929.

Summierungskonstanten und Abständen enthält sie nur die Polarisierbarkeit der Atome und ist also in erster Annäherung als temperaturunabhängig zu betrachten. Die Konstante K_2 müsste also der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein.

Bei 20° C ist $\gamma_{20} = 0{\cdot}63$,

also $(K_2)_{20} = -9{\cdot}83$.

Bei 2·5° C sollte man also erwarten

$$(K_2)_{2{\cdot}5} = -9{\cdot}83 \cdot \frac{293}{275{\cdot}5} = -10{\cdot}47$$

und also $\gamma_{2{\cdot}5} = 0{\cdot}66$,

während $\gamma = 0{\cdot}42$

gefunden wurde.

Diese Temperaturabhängigkeit ist also ganz anders als von der Theorie gefordert wird.

Um die Temperaturabhängigkeit der Konstanten β und K_3 zu beurteilen, muss mit untereinander vollkommen gleichen Oberflächen ein Adsorptionsversuch gemacht werden bei gewöhnlicher und bei niedriger Temperatur. Für β ist dies notwendig, da β umgekehrt proportional der Oberfläche ist, und wir, um die Temperaturabhängigkeit zu prüfen, wenigstens die Versuche mit gleicher Oberfläche anstellen müssen. Für K_3 ist obengenannter Versuch ebenfalls notwendig, da aus diesem Versuch die Dampfdruckgleichung einer gegebenen adsorbierten Menge x, also eine Adsorptionsisostere berechnet werden kann:

$$\ln p_x = \frac{-(\lambda_a + \varphi_x)}{RT} + B_a. \tag{1}$$

Mit Hilfe der gewöhnlichen Dampfdruckgleichung

$$\ln p_0 = \frac{-\lambda_0}{RT} + B_0, \tag{2}$$

welche direkt aus den Dampfdruckzahlen des Jods berechnet werden kann, und der für 20° C bekannte Wert für K_3:

$$K_3 = e^{\frac{\lambda_0 - \lambda_a + RT(B_a - B_0)}{RT}} = 1{\cdot}45 \tag{3}$$

lässt sich dann theoretisch für jede andere Temperatur K_3 ermitteln.

§ 6. Die Bestimmung der Adsorptionsisostere.

Zwölf gleiche Lampenfadengestelle wurden dazu mit der gleichen Menge $BaCl_2$ bespritzt, in vollkommen gleicher Weise eingeschmolzen

und je sechs mit einem Jodbehälter zu einem Adsorptionsapparat vereinigt. Beide Apparate wurden in vollkommen gleicher Weise evakuiert und das Salz in allen Lampen in vollkommen gleicher Weise sublimiert. Es wurde nun dem einen Apparat A eine Versuchstemperatur von 18·75° C, dem anderen B von −2° C gegeben. Um in beiden Fällen mit ungefähr demselben relativen Joddruck zu arbeiten, wurden die Temperaturen der Jodbehälter so gewählt, dass in beiden Fällen der relative Joddruck ungefähr 0·70 betrug. Alle Lampen wurden nun mit Zwischenpausen von mindestens $^1/_2$ Stunde unter diesen selben Umständen abgeschmolzen und titriert. Wir können also bei jedem Apparat einfach den Mittelwert nehmen und die Mittelwerte von beiden Temperaturen miteinander vergleichen. Wir wissen dann sicher, dass diese Werte adsorbierte Mengen an der gleichen Oberfläche vorstellen. In Tabelle 12 sind die Daten vereinigt.

Tabelle 12. Das Volumen der Lampen war 167·5 cm³; der Titer der Thiosulfatlösung 0·00121 norm.

Apparat	Temp. der Salzoberfläche t_0 °C	Temp. des Jods t °C	Sättigungsdruck Jod p_0 (mm)	Druck des Jods p (mm)	Anzahl cm³ Thiosulfat	Jod adsorb. + Dampf µgAtom	Jod im Dampf µgAtom	Jod adsorbiert µgAtom	Relativer Dampfdruck $\frac{p}{p_0}$
A	18·75	14·4	0·167	0·1125	12·15 13·05 10·95 12·65 12·2 11·8				
					12·15	14·7	2·2	12·5	0·675
B	−2	−5	0·0215	0·016	10·6 10·25 10·35 10·3 8·95 9·8				
					10·05	12·15	0·3	11·85	0·745

Aus den Zahlen von Apparat A können wir nunmehr mit Hilfe der Isothermengleichung

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right) = \beta \cdot m + 0{\cdot}63$$

berechnen, bei welchem relativen Dampfdruck und also auch bei welchem Druck ebenfalls $11{\cdot}8^5$ μ-Grammatome Jod adsorbiert werden:

$$\log\left(-\log\frac{0{\cdot}67^5}{1{\cdot}45}\right)=\beta\cdot 12{\cdot}5+0{\cdot}63$$

$$\beta=-0{\cdot}089.$$

Der relative Dampfdruck für eine adsorbierte Menge von $11{\cdot}8^5$ μ-Grammatomen ist dann gegeben durch:

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right)=-0{\cdot}089\cdot 11{\cdot}8^5+0{\cdot}63$$

$$\frac{p}{p_0}=0{\cdot}60$$

und da $p_0=0{\cdot}167$ mm,

folgt nunmehr $p=0{\cdot}100$ mm.

Wir erhalten also das Resultat, dass $11{\cdot}8^5$ μ-Grammatome Jod (0·74 der maximalen Menge, welche bei 18·75° adsorbiert werden kann) bei folgenden Drucken und Temperaturen als adsorbierte Menge im Gleichgewicht mit Joddampf steht:

$t_0=18{\cdot}75°$ C und $p=0{\cdot}100$ mm,

$t_0=-\ 2°$ C und $p=0{\cdot}016$ mm.

Aus diesen Daten folgt für die Adsorptionsisostere für 0·74 der bei Zimmertemperatur maximalen Menge:

$$\log p=\frac{-3025}{T}+9{\cdot}4. \tag{4}$$

Die gewöhnliche Dampfdruckgleichung berechnen wir hier am besten aus den in Tabelle 12 genannten t_0- und p_0-Werten und finden:

$$\log p_0=\frac{-3400}{T}+10{\cdot}9. \tag{5}$$

Auf natürliche Logarithmen übergehend, finden wir also für

$$B_a-B_0=2{\cdot}3026\,(9{\cdot}4-10{\cdot}9)=2{\cdot}3026\,(-1{\cdot}5). \tag{6}$$

Aus (3) folgt weiter für $T=293°$:

$$\frac{\lambda_0-\lambda_a+RT(B_a-B_0)}{RT}=\ln 1{\cdot}45=2{\cdot}3026\cdot 0{\cdot}1614 \tag{7}$$

und dann aus (6) und (7):

$$\frac{\lambda_0-\lambda_a}{RT}=2{\cdot}3026\cdot(1{\cdot}5+0{\cdot}1614)=2{\cdot}3026\cdot 1{\cdot}66$$

Für $t = 2{\cdot}5°$ C, $T = 275{\cdot}5°$ haben wir also:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda_a}{RT} = \frac{293}{275{\cdot}5} \cdot 2{\cdot}3026 \cdot 1{\cdot}66 = 2{\cdot}3026 \cdot 1{\cdot}76$$

und

$$\ln K_3 = \frac{\lambda_0 - \lambda_a + RT(B_a - B_0)}{RT} = 2{\cdot}3026\,(1{\cdot}76 - 1{\cdot}5) = 2{\cdot}3026 \cdot 0{\cdot}26$$

$$(K_3)_{2{\cdot}5°\,\mathrm{C}} = 1{\cdot}82.$$

Theoretisch sollte also die Konstante K_3 eine erhebliche Temperaturabhängigkeit besitzen, indem sie bei 2·5° C einen schon um 25 % höheren Wert als bei 20° C haben sollte. Wir fanden aber bei 2·5° C denselben Wert als bei 20° C. Auch hier wird also nicht das von der Theorie geforderte Verhalten gefunden.

In einer folgenden Mitteilung werden wir sehen, dass hier dann auch keine mehrmolekulare Adsorption vorliegt, sondern eine monomolekulare. Dass dennoch die Isothermen gut von den theoretisch abgeleiteten Formeln wiedergegeben werden, ist bei einer Formel mit drei Konstanten nicht so sehr zu verwundern. Vorläufig haben wir die Formeln als Interpolationsformeln zu betrachten.

§ 7. Die Benetzungswärme.

Aus den Resultaten von § 6 sieht man, dass bei gleichem relativen Joddruck die adsorbierte Menge bei Zimmertemperatur grösser ist als bei niedriger Temperatur. Beim Übergang vom festen Zustand in den adsorbierten Zustand muss also eine Wärmemenge verbraucht werden; die Adsorption ist endotherm gegenüber der Verdampfung. Die Grösse dieser Wärmemenge bei der von uns betrachteten adsorbierten Jodmenge von 0·74 der bei Zimmertemperatur maximalen Menge folgt aus den Daten von § 6.

Die differentiale Adsorptionswärme, also die Verdampfungswärme (umgekehrter Vorgang) im adsorbierten Zustand bei der Belegung x (x ist hier 0·74 der bei Zimmertemperatur maximalen Menge), berechnet sich zu:

$$\lambda_a + \varphi_x = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p_x}{\partial T}\right)_x = 13\,800 \text{ cal},$$

während die Verdampfungswärme des normalen festen Jods gegeben ist durch:

$$\lambda_0 = RT^2 \frac{\partial \ln p}{\partial T} = 15\,500 \text{ cal}.$$

Die nach Polanyi[1]) definierte differentiale Benetzungswärme,

[1]) Vgl. F. Goldmann und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (A) **132**, 324. 1928.

also die für 1 Mol gerechnete Wärmetönung beim Übergang vom festen Zustand in den adsorbierten Zustand beträgt hier also:

$$U_x = RT^2\left(\frac{\partial \ln p_x}{\partial T}\right)_x - RT^2\frac{\partial \ln p}{\partial T} = 13\,800 - 15\,500 = -1700 \text{ cal.}$$

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass dieses letzte experimentelle Resultat unabhängig von der speziellen Theorie der mehrmolekularen Adsorption ist.

§ 8. Zusammenfassung.

1. Es wird die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten beschrieben. Die Isothermen lassen sich gut wiedergeben mit der Formel:

$$\log\left(-\log\frac{p}{K_3 p_0}\right) = \beta m + \gamma,$$

wobei für alle Isothermen $K_3 = 1{\cdot}45$ und $\gamma = 0{\cdot}63$ gesetzt werden kann, während β noch von der Oberflächengrösse abhängig ist.

2. In Übereinstimmung mit dem bei CaF_2 und BaF_2 gefundenen Verhalten sind auch hier bei gleicher Sublimierungsweise die β-Werte den Salzmengen umgekehrt proportional, was also wieder bedeutet, dass die Oberflächen den Mengen proportional sind. Wenn man aber den Sublimierungsvorgang schneller erfolgen lässt, bekommt man eine grössere Oberfläche.

3. Es wurde weiter die Adsorption bei niedriger Temperatur untersucht. Bei gleicher Oberfläche und demselben relativen Druck wird bei niedriger Temperatur weniger Jod adsorbiert als bei Zimmertemperatur.

4. Hieraus geht hervor, dass die Wärmetönung beim Übergang aus dem festen Zustand in den adsorbierten Zustand negativ ist, und zwar beträgt sie bei einer adsorbierten Menge von $0{\cdot}74$ der bei Zimmertemperatur maximalen Menge -1700 cal pro Mol.

5. Aus den Konstanten der Isothermengleichung bei Zimmertemperatur und den Daten der Adsorptionsisostere lassen sich mit Hilfe der früher veröffentlichten Theorie der mehrmolekularen Adsorption die Konstanten für eine Isothermengleichung bei anderen Temperaturen berechnen. Theoretisch wird für $2{\cdot}5°$ C gefunden

$$K_3 = 1{\cdot}82,$$
$$\gamma = 0{\cdot}66.$$

6. Es wurde eine Isotherme aufgenommen bei 2·5° C. Die Resultate lassen sich mit Hilfe der Formel:

$$-\log\left(-\log\frac{p}{K_3\, p_0}\right)=\beta m+\gamma$$

gut wiedergeben, es wird aber für

$$K_3=1{,}45$$

wie bei Zimmertemperatur und für

$$\gamma=0{\cdot}42$$

gefunden.

7. Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten entspricht also nicht der von der Theorie geforderten. In einer späteren Mitteilung wird gezeigt werden, dass hier in Wirklichkeit keine mehrmolekulare Adsorption vorliegt.

Die Isothermenformeln müssen deshalb hier vorläufig als Interpolationsformeln aufgefasst werden.

Eindhoven, 1. August 1931.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Arbeit von Guy B. Taylor und Sam Lenher

„The Kinetics of the Reaction $2SO_2+O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ on Platinum"

Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 30. 1931 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 40 ist in der Gleichung für k_1 im Nenner einmal der Exponent $^1/_2$ ausgelassen worden. Die richtige Gleichung lautet:

$$k_1=\frac{1}{t}\left[(a+s)^{1/2}\ln\frac{(a+s)^{1/2}+(x+s)^{1/2}}{(a+s)^{1/2}-(x+s)^{1/2}}-2(x+s)^{1/2}+2s^{1/2}-(a+s)^{1/2}\ln\frac{(a+s)^{1/2}+s^{1/2}}{(a+s)^{1/2}-s^{1/2}}\right].$$

Autorenregister von Band 14.

Arrhenius und Westgren, Röntgenanalyse der Kupfer—Silicium-Legierungen 66.
de Boer, Adsorptionserscheinungen an vakuumsublimierten Bariumfluoridschichten und der Aufbau dieser Schichten 149.
— Die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten und ihre Temperaturabhängigkeit 457.
Bonhoeffer und Pearson, Über die Existenzfähigkeit des freien Hydroxylradikals 1.
Braune und Asche, Über Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment von Blausäure und Cyan 18.
Briegleb, Die elektro-optische Kerr-Konstante flüssiger und gelöster Substanzen und die Art und Ursache der gegenseitigen Beeinflussung und Orientierung der Moleküle im flüssigen Zustand. I. 97.
Buschendorf, Über einen Gallium—Zinkspinell Ga_2ZnO_4 297.
Conrad-Billroth, Über eine Methode zur Messung von Absorptionsspektren im Ultraviolett 122.
Cremer und Polanyi, Abschätzung von Molekülgitterabständen aus Resonanzkräften 435.
Dixon und Steiner, Über die Reaktion von aktivem Stickstoff mit Wasserstoffatomen an metallischen Oberflächen 397.
Donle, Über Dipolmomente von Estern mit verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffresten 326.
Ehrenberg, Synthese von β-$CaSiO_3$ (Wollastonit) durch Reaktion zwischen festen Ausgangsstoffen 421.
Farkas, Über die Parawasserstoffumwandlung an Wolfram und Nickel 371.
Fuchs, Über zweidimensionale Kristalle 285.
— Über eine allgemeine Formel zur Berechnung von Dipolmomenten 339.
Grimm, Günther und Tittus, Zur Kenntnis der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atome und Atomgruppen 169.
Hassel und Næshagen, Die elektrischen Momente des Hydrobenzoins und Isohydrobenzoins 232.
Hellström, Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine. II. Die Spektraleigenschaften einiger im Porphinring substituierten Porphyrine 9.
Hertel, Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Bildung von Chlorwasserstoff bei Absorption des Lichtes im Bandengebiet des Chlors 443.
Jost, Geschwindigkeit der Bromchloridbildung aus den Elementen in der Gasphase 413.
Lorenz und Samuel, Über die Absorptionsspektren von Schwefelverbindungen. I. 219.
Lütgert, Das Dipolmoment der Blausäure 27.
— Über die elektrischen Momente einiger symmetrisch-hexasubstituierter Benzole. Zur Frage der Raumbeanspruchung von Substituenten 31.
— Über die elektrischen Momente der Nitrohalogenbenzole 350.

Nial, Almin und Westgren, Röntgenanalyse der Systeme Gold—Antimon und Silber—Zinn 81.
Rosenkranz, Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLVII. Beitrag zur Kenntnis der aktiven Zustände der Metalloxyde 407.
Schay, Über Wirkungsquerschnitte bei Gasreaktionen 237.
Schnetzler, Das sichtbare Absorptionsspektrum und die Eigenschwingung des Permanganations 241.
Schuster, Über die Kinetik der katalytischen Hydrierung des Äthylens 249.
Stenbek und Westgren, Röntgenanalyse der Gold—Zinn-Legierungen 91.
Thompson und Kearton, Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff 359.
Tiganik, Dipolmessungen an Benzolderivaten. II. Einige Aminoabkömmlinge 135.
Trogus und Hess, Über Additionsverbindungen der Cellulose mit Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethylendiamin. (Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. XI.) 387.
Wagner, Bemerkung zum Prinzip der freien Drehbarkeit in Molekülen mit einfacher Kohlenstoffbindung 166.
Walling, Über die Stellung des Uran Z in der Uranzerfallsreihe 290.
Wohl, Eine empirische Ermittlung des Potentials der van der Waalsschen Kräfte in Molekülnähe 36.
Wolf und Gross, Über die Dipolmomente homologer Alkohole, Ester und Ketone 305.
— und Trieschmann, Über die Dipolmomente von Chlortoluolen und Tolunitril 346.
Zintl und Harder, Über Alkalihydride 265.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.